الجمهورية العراقية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

النظرية الحركية للغازات والميكانيك الاحصائي

الأستاذ المساعد فياض عبد اللطيف
الأستاذ المشارك الدكتور عبد الحميد علي

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

النظرية الحركية للغازات والميكانيك الاحصائي

تأليف

الاستاذ المساعد
فياض عبد اللطيف النجم
كلية التربية/ بغداد

الاستاذ المشارك
د . عبد الحميد علي العبد
كلية التربية/ الموصل

الطبعة الأولى

عبد الرزاق الدروبي

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة الكتاب

لقد وضعنا هذا الكتاب ، استجابة لعملية التعريب النشطة التي تتولاها وزارة التعليم العالي والبحث العلمي الموقرة ، تكريماً للغتنا العربية الجميلة ولجعل التعليم في متناول الجميع .

ولقد كتبنا فصول الكتاب طبقاً للمنهج المقرر ، ولفصل دراسي واحد ، مع مراعاة التسلسل التأريخي لموضوعاته ، واكثرنا من الأمثلة التطبيقية والمسائل المحلولة والتمارين مع نواتجها ، لكي يستوعب الطالب مفاهيمه وتتوضح مجالات استعمالاته الواسعة ولا سيما في الثرموداينمكس والفلك وفيزياء الحالة الصلبة والفيزياء الذرية .

وهو يعتبر جزءاً متمماً لدراسة الثرموداينمكس ، لأنه يحاول ايجاد التفسير النظري لبعض خواص المادة ، والتي يعجز علم الثرموداينمكس على تفسيرها ، بسبب طبيعة الأخير التجريبية وعدم اعتماده على دراسة الخواص التفصيلية لجسيمات النظام ، وهذا ما يتناوله علم النظرية لحركية للغازات والميكانيك الأحصائي ، فهو يتطرق الى المزيد من الفرضيات والتحويرات لوصف تصرف الجسيمات مما يزيد التعقيدات الرياضية له ، بسبب التفاعل المعقد بين جسيمات النظام وابتعاد خواصها عن الميكانيك التقليدي (ميكانيك نيوتن). ولقد استخدمنا مفاهيم الاحصاء والتكميم بِحُرِّية ، اختصاراً للجهد وزيادة في الدقة .

نأمل ان نكون قد اعطينا للموضوع بعض حقه ولو بصورة اولية مع المحافظة على الدقة العلمية مراعين بذلك ظروف وحاجات طلبة كليات التربية . والله من وراء القصد .

المؤلفان

الفصل الأول

النظرية الحركية للغازات

(1 - 1) مقدمة :

لقد لاحظ الطالب في دراسة الثرموداينمكس ، بانه يعالج الكميات المنظورة (Macrscopic Properties) والتي لها علاقة بالحالة الداخلية للنظام (System) كذلك فلقد لاحظنا ، بانه عِلْم تجريبي يعتمد على عدد قليل من الاحداثيات ، مثل درجة الحرارة (T) والضغط (P) والحجم (V) والسعة الحرارية (C) وهذه كميات محسوسة وقابلة للقياس ، وهي لا تتطلب وضع فرضيات تفصيلية عن التركيب الداخلي للمادة ، ويمكن استخدام هذه الكميات المقاسة لتعيين قيم بعض الكميات الغير قابلة للقياس مباشرة ، مثل الانتروبي (S) والطاقة الداخلية (U) والانضغاطية (K) وغيرها .

ولكن الثرموداينمكس يعجز عن اعطاء فكرة عميقة لهذه المفاهيم ، وتغيرها بتغير الظروف الفيزيائية ، فهو عاجز ، مثلاً عن تفسير تغير الحرارة النوعية او اللزوجة او الضغط، مع درجة الحرارة ، وهو لا يفسر معنى الانتروبي او يعطي وسيلة لقياس قيمته المطلقة . ولهذه الاعتبارات لجأ العلماء الى دراسة الخواص المجهرية (Microscopic Properties) للمادة لغرض تفسير تصرف خواصها المنظورة . ان ذلك يتطلب وضع الكثير من الفرضيات لخواص اغلبها الغير قابلة للقياس ، لكونها غير منظورة او محسوسة ، مثل افتراض تواجد الجزيئات بمواصفات خاصة من حيث الشكل والحركة والحجم والطاقة والقوى بينها ، وهذا ما سوف نعالجه في كتابنا هذا .

ولعل أقدم هذه الفرضيات بهذا الشأن هي كون المادة غير متصلة التركيب بل تتكون من جزيئات ، وان الحرارة مظهر (Manifestation) للحركة الجزيئية .

وهناك ادلة كثيرة على هذه الحركة ، لعل اوضحها هي الحركة البراونية والانتشار . ولعل اقدم المفاهيم التي وضعت عن النظرية الحركية للمادة قد وضعها الفلاسفة الاغريق مثل (لوكريشوس)، (وديمقريطس) ، و (ابيقوروس) ، وبقيت هذه المفاهيم على حالها حتى بعث فيها الحياة العالم الايطالي (غاسيندي) في منتصف القرن السابع عشر فاستخدمها لتفسير حالات المادة وتحولاتها . ولقد توصل الى نفس النتيجة الانكليزي (هوك) بعد عشرين سنة من عمل غاسيندي . ولقد اشار الى هذه المحاولات (دانيال برنولي) في كتابه (هايدر وداينميكا عام 1738) وهو الذي قام باشتقاق قانون بويل . ثم ركد هذا العلم بعد برنولي لقرابة قرن من الزمن ، ثم طوره بسرعة عدد من المشاهير مثل جول (1848) وكلاوزيوس (1857) ، فلقد اشتق الأخير العلاقة بين (T.V.P) وحسب قيمة (Cv.Cp) للغاز المثالي . وتلاه العديد من العلماء الافذاذ مثل (بولتزمان) و(كيرشوف) و (فان ديرفال) و (تيت) و (اللورد رايلي) و (كلارك ماكسويل 1859). ومن الطريف ان ماكسويل اضطر لدراسة الغازات عندما كان يجري دراسة على حلقات الكوكب زحل ، فوضع قانون توزيع السرع للجزيئات .

ولقد تطورت النظرية الحركية للمادة بسرعة بعد وضع نظرية التكميم (1901) فأصبحت اهم واشمل نظرية في تفسير العديد من ظواهر المادة . كما سنرى في الفصول القادمة .

(١ - ٢) - النظرية الحركية للغاز المثالي :

تعتبر هذه النظرية من أبسط النظريات لدراسة الخواص المجهرية للمادة، نظراً لكونها تدرس خواص جزيئة واحدة باستخدام قوانين الميكانيك التقليدي . وهي تنحصر في دراسة الغازات لكونها ابسط حالات المادة ، بسبب صغر التأثيرات الجزيئية على بضعها البعض مقارنة بالحالة السائلة والصلبة .

وسوف نشتق بعض الخواص الثرمودايناميكية للغاز المثالي بالاعتماد على الفرضيات التالية : -

١ - ان أي حجم محسوس من الغاز يحتوي على أعداد هائلة من

الجزيئات ، وهذا الفرض تؤ يده الحقيقة ، فان المول الغرامي من المادة يحتوي على ٦٫٠٣ × ١٠^٢٣ جزيئة (عدد افوكادور ونرمز له No) وان السنتيمتر المكعب من الغاز في الظروف القياسية يحتوي زهاء ٢,٩ × ١٠^١٩ جزيئة (عدد لوشميت) .

٢ - المسافة بين الجزيئات كبيرة مقارنة بقطر الجزيئي (٢ - ٣ انكستروم) فهي تزيد على ذلك في الظروف القياسية بعشرة أضعاف ، فمثلاً يمكن البرهنة بسهولة ان جزيئات الماء في الحالة البخارية بدرجة ١٠٠ س° تتباعد ١٢ ضعفاً عن حالة السيولة .

٣ - القوى الجزيئية صغيرة ، إلاّ عندما تتصادم مع بعضها او مع الجدار ، وهي تسير بحركة عشوائية وبخطوط مستقيمة عند انعدام القوى الخارجية (مثل الجاذبية والمجلات الكهرومغناطيسية) .

٤ - الجزيئات كتل نقطية (Point Masses) مرنة وملساء عند تصادمها مع بعضها او مع الجدار بحيث لا تتغير المركبة المماسة للسرعة بعد التصادم . وان زمن التصادم صغير مقارنة مع زمن اصطدامين متتاليين .

٥ - تتوزع الجزيئات بصورة عشوائية من حيث الحركة والاتجاه ولا توجد أفضلية لأي اتجاه ، وان خواص الغاز في اية نقطة في النظام (System) متجانسة (مثل الكثافة والضغط ودرجة الحرارة) . على أن لا يكون عنصر الحجم $\Delta \overline{V}$ صغيراً جداً ، وتنعدم القوى الخارجية .

٦ - تتغير سرعة الجزيئات باستمرار بسبب التصادم ولكن عددها لأي مدى من السرعة يبقى ثابتاً . ويتراوح انطلاقها C(speed) من صفر الى قرابة انطلاق الضوء Co (ولأغراض التكامل سنفترض الانطلاق (c) تتراوح من صفر الى ما لا نهاية) .

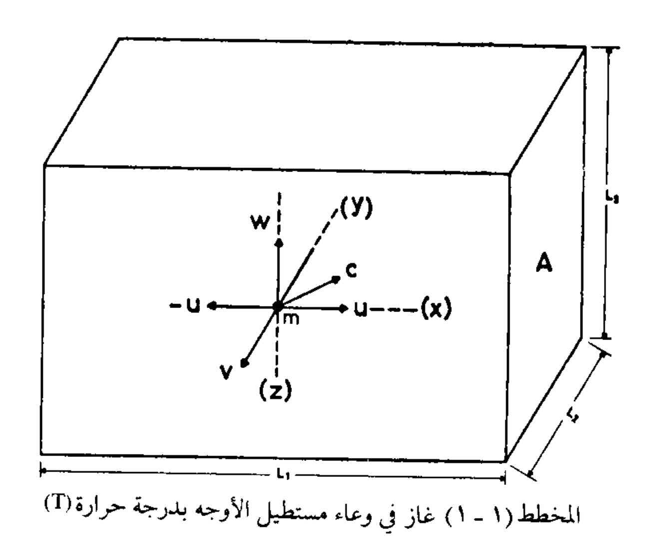
ان الفرضيات اعلاه تنطبق تقريباً على الغازات البسيطة (الأحادية الذرة) عندما تكون درجة الحرارة عالية (بعيدة عن حالة السيولة) والضغط واطىء (الجزيئات متباعدة) . ولا يمكن اعتبار الجزيئات المتعددة الذرات كرات نقطية .

ولاشتقاق بعض الخواص البسيطة لهذا الغاز (وللغاز الحقيقي تقريباً) . نفرض وعاءاً مستطيل الأوجه ابعاده l_1, l_2, l_3 يحتوي على N جزيئة غاز درجة حرارته

(T) كلفن وضغط (P) بحالة اتزان ثرموداينميكي (المخطط ١ ـ ١). فلو اقتصرنا على الاتجاه السيني واخذنا جزيئة كتلتها (m) وانطلاقها (C)، مركباتها باتجاه z y'x هي u ، v ، w حيث :

$$C^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

فان تغير الزخم السيني عند اصطدامها بالوجه (A) يساوي (^-2mu) وهو رد فعل السطح ، لأننا افترضنا (u) موجبة نحو اليمين وسالبة نحو اليسار .



المخطط (١ ـ ١) غاز في وعاء مستطيل الأوجه بدرجة حرارة (T)

لذلك فانها تعود مرة اخرى بعد $\Delta t = \frac{2l_1}{u}$ (على فرض انها لا تتصادم مع الجزيئات الأخرى في طريقها)، لذلك فان تغير الزخم في الثانية الواحدة على الوجه (A) لجزيئة واحدة يساوي $\frac{2mu}{\Delta t}$ وهذا يساوي $\frac{mu^2}{l_1}$ وهي القوة (الفعل) التي تولدها الجزيئة على السطح (A) ، فاذا جمعنا القوى العمودية التي تولدها جزيئات الغاز على السطح (A) فان القوة الكلية (Fx) تساوي :

$$Fx = \frac{1}{l_1} \sum_{i=1}^{i=N} mU_i^2$$

وبما ان الغاز متماثل الجزيئات فان :

$$Fx = \frac{m}{l_1} \sum_{i=1}^{i=N} U_i^2$$

وبما ان $u = v = w$ بسبب عشوائية الحركة ، لذلك فان :

$$u^2 = \frac{C^2}{3}$$

$$\therefore F_x = \frac{m}{3l_1} \sum_{i=1}^{i=N} C_i^2$$

ولكن بالتعريف (لدالة متقطعة) :

$$C^2_{RMS} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} C_i^2 \qquad (1 - 1)$$

حيث C_{RMS} تسمى جذر معدل مربع الانطلاق (Root mean square value
ويرمز لها اختصاراً (RMS) ، لذلك فان :

$$F_x = \frac{mN}{3l_1} C^2_{RMS}$$

وعليه يكون الضغط على السطح (A) يساوي : $P = \frac{F_x}{l_2 l_3}$

$$\therefore P = \frac{mN C^2_{RMS}}{3 l_1 l_2 l_3}$$

ولكن حجم الغاز $V = l_1 l_2 l_3$

$$\therefore P V = \frac{1}{3} mN C^2_{RMS} \qquad \ldots\ldots (١ - ٢)$$

وبما ان الطاقة الحركية (E) لجزيئة الغاز تساوي : $E = \frac{1}{2} m C^2_{RMS}$

$$\therefore P.V = \frac{2}{3} NE$$

ويطلق على الكمية N . E بالطاقة الداخلية (U) للغاز

$$\therefore P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{3} u \qquad \text{.......... (١ - ٣)}$$

أي ان الضغط يتناسب مع كثافة الطاقة الداخلية للغاز . على هذا التعريف للضغط اكثر شمولية وعمقاً من كونه قوة عمودية على وحدة مساحة على سطح الجدار ، لأن للغاز ضغط في جميع اجزاءه سواء لامس الجدار ام لم يلامسه مثل الشمس والنجوم . فاذا قسم الغاز الى فئات عدد كل فئة (i) تشترك في نفس الانطلاق C_i فان :

$$C^2_{RMS} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i} N_i C_i^2$$

أما لو كان عدد الجزيئات التي يتراوح انطلاقها بين $C + dC, C$ هو $dN(C)$ فان :

$$C^2_{RMS} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} C^2 \, dN(C) \qquad \text{.......... (١ - ٤)}$$

على فرض ان توزيع السرع هو دالة متصلة . كذلك يعرف متوسط الانطلاق بالعلاقة :

$$C_{AV} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} C \, dN(C) \qquad \text{........ (١ - ٥)}$$

وعليه فان معادلة الغاز المثالي تصبح :

$$PV = nRT = \frac{NRT}{N_o} = NkT \qquad \text{......... (١ - ٦)}$$

حيث (n) هو عدد المولات (كتلة الغاز مقسومة على الوزن الجزيئي وهي تساوي N / N_o) ، $k = \frac{R}{N_o} = ١,٣٨ \times ١٠^{-٢٣}$ جول . / ك ويسمى ثابت بولتزمان ، R ثابت الغاز للمول الواحد (٨,٣١٤ جول/ غم مول).

وبالتعويض بالمعادلتين (١ - ٢)، (١ - ٦) نحصل :

$$\frac{1}{3} mN C^2_{RMS} = NkT$$

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} m C^2_{RMS} = KT$$

أو :

$$\therefore \frac{1}{2} m C^2_{RMS} = 3\left(\frac{1}{2} KT\right) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (١ - ٧)$$

أي ان درجة الحرارة للغاز المثالي ، هي مقياس لمعدل طاقته الحركية الانتقالية . كذلك فان جميع جزيئات الغاز بنفس الدرجة الحرارية لها نفس الطاقة الحركية ، أي ان :

$$\frac{1}{2} m_1 C^2_{RMS_1} = \frac{1}{2} m_2 C^2_{RMS_2}$$

$$\therefore \frac{C_{RMS_1}}{C_{RMS_2}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \qquad \ldots\ldots \qquad (١ - ٨)$$

والمعادلة (١ ـ ٨) تسمى معادلة كراهام في الانتشار (M هو الوزن الجزيئي = mNo لذلك الغاز)، وهي تستخدم لفصل خليط غازين مختلفين في الكتلة عن بعضهما البعض ؛ بامرار الخليط خلال انبوب مسامي . ويمكن استخدام (١ ـ ٧) لحساب سرعة الجزيئي (الجدول ١ ـ ١).

Gas	He	Ne	A	H_2	N_2	O_2	Co_2	NH_3	Air
CRMS (m / sec)	1310	581	413	1840	493	461	392	632	484
M (Kg / Kmole)	4	20.2	40	2	28	32	44	17	29

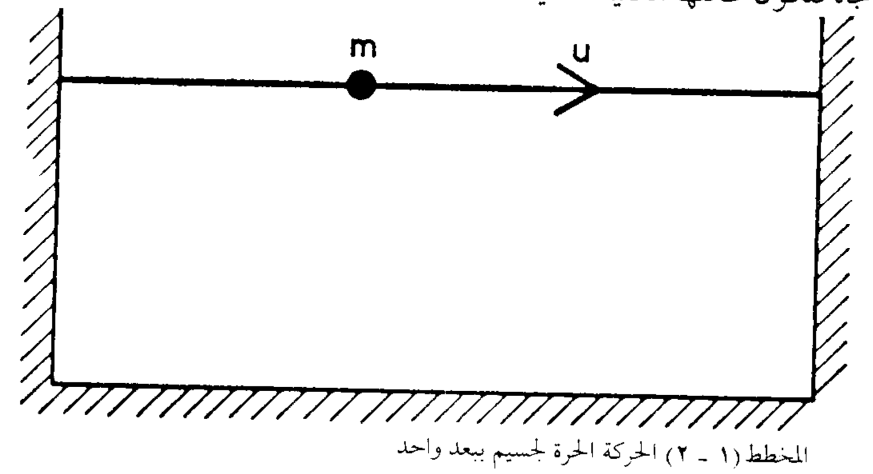
(الجدول ١ ـ ١) سرعة جزيئة عدد من الغازات بدرجة الصفر السلسيوسي .

(١ ـ ٣) مبدأ تساوي أقسام الطاقة :

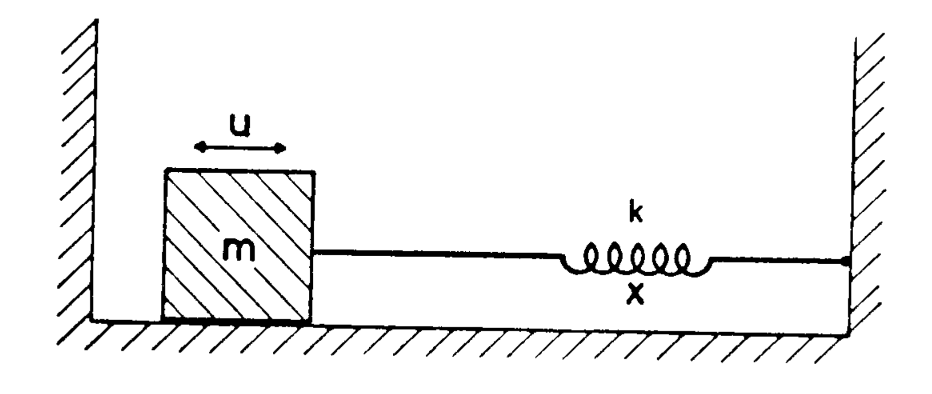
(Principle of Equipartion of Energy)

هناك عدد من الأمثلة من الواقع المحسوس تساعدنا على توضيح فكرة

الدرجة الحرة (Degree of Freedom) فالمخطط (١ ـ ٢) مثلاً يمثل كتلة نقطية على هيئة خرزة (Beed) تنزلق على سلك ، تتحرك ببعد واحد ، طاقتها الكلية هي طاقة حركية ($\frac{1}{2} m u^2$) ، أي ان الطاقة الحركية تعتمد على مربع السرعة . اما المخطط (١ ـ ٣) فيمثل جسيم كتلته (m) مربوط بنابض ثابتة (k) ، ويتحرك النظام حركة توافقية بسيطة ، طاقته الكلية حركية في الجسيم $1/2\, mu^2$ وطاقة المرونة الكامنة في النابض ($\frac{1}{2} k x^2$) ، حيث (x) هي الازاحة من وضع الاتزان . فنقول بان النظام يمتلك درجتين للحركة الحرة (احداهما انتقالية والأخرى اهتزازية) تعتمدان على المتغيرين x,u اما المخطط (١ ـ ٤) ، فهو يمتلك ستة درجات حرة للحركة اثنتان لكل اتجاه فتكون طاقتها الكلية E حيث :



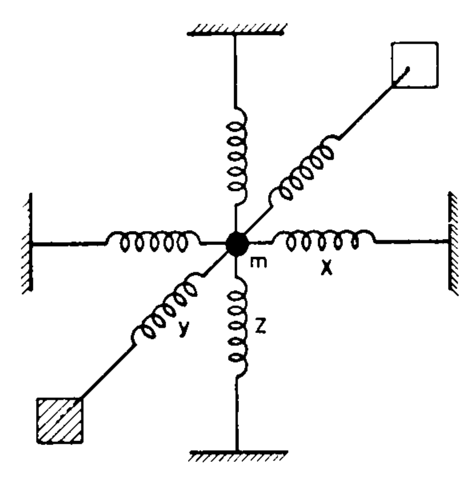
المخطط (١ ـ ٢) الحركة الحرة لجسيم ببعد واحد



المخطط (١ ـ ٣) نظام يمتلك درجتين للحركة الحرة

$$E = \frac{1}{2} m u^2 + \frac{1}{2} m V^2 + \frac{1}{2} m W^2 + \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{2} k y^2 + \frac{1}{2} k z^2$$

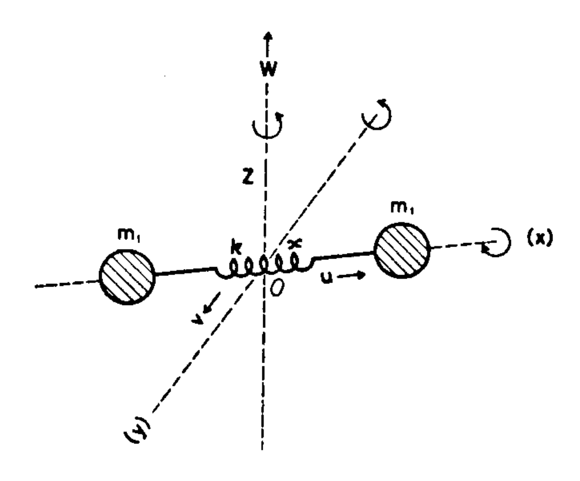
وهذه الحالة تشبه تذبذب الذرة في البلورات ، حيث تمثل النوابض قوي ما بين الذرات (Interatomic forces) .



المخطط (١ ـ ٤) نظام بستة درجات للحركة الحرة (ذرة في بلورة)

أما الجسيم الحر الغير مقيدّ بقوى خارجية فان حركته انتقالية (Translational) بحتة ، لذلك فهو يمتلك ثلاثة درجات للحركة الحرة ($f = 3$) وهذا يفسر الرقم (٣) في المعادلة (١ ـ ٧) حيث تكون الطاقة لكل درجة حركة حرة تساوي ($\frac{1}{2} kT$) . اما لو قذف هذا الجسيم شاقوليا الى الأعلى تحت تأثير الجاذبية الأرضية ؛ فانه يكتسب طاقة تثاقلية قدرها (mgz) وتكون طاقته الكلية $\frac{3kT}{2} + mgz$ ، لذلك فان مبدأ تساوي اقتسام الطاقة يقتصر على الحدود التي تحتوي على مربع المتغيرات المستقلة ، وهذه الحقيقة تعجز النظرية الحركية الآنفة الذكر في تفسيرها . ولقد برهن ذلك بولتزمان كما سنرى .

ومن الأمثلة المفيدة في الحركة الجزيئية ، هي خواص الجزيئة الثنائية الذرة (Diatomic molecule) كما في المخطط (١ ـ ٥) :



المخطط (١ ـ ٥) جزيئة ثنائية الذرة

فلو فرضنا ان الذرتين نقطتان وان f = 7 لأنهما تمتلكان ٣ درجات حرة انتقالية واثنتان دورانية واثنتان اهتزازية ، فان طاقتها الكلية : E

$$E = \frac{1}{2} mu^2 + \frac{1}{2} mV^2 + \frac{1}{2} m W^2 + \frac{1}{2} Iy\, \Omega^2 + \frac{1}{2} I z\, \Omega^2 + \frac{1}{2} k\, \xi^2 + \frac{1}{2} my^2\, \xi$$

حيث I هو عزم القصور الذاتي حول ذلك المحور ، m كتلة الجزيئة $(2m_1)$ $u\xi$, السرعة بالنسبة لمركز الكتلة ؛ ، ξ الازاحة عن وضع الاتزان Ω السرعة الزاوية ، حيث ان الطاقة الدورانية حول الاحداثي السيني صفر لأن I_x = صفر .

ولقد اثبتت المعلومات الطيفية للجزيئات بانها تدور وتهتز اضافة الى حركتها الانتقالية ، ويقع طيفها في منطقة دون الحمراء (Infra red) وتكون طاقة الأهتزاز أكبر عادة من طاقة الدوران .

(١ ـ ٤) ـ الطاقة الداخلية للغاز والسعة الحرارية النوعية التقليدية :

يمكن اعتبار الطاقة الداخلية للنظام (الغاز) بانها مجموعة طاقة الجسيمات من ذرات وجزيئات تكون الغاز ، وهناك مصدران آخران للطاقة الداخلية للغاز الحقيقي .

أ ـ طاقة انتقالية والاخرى دورانية واهتزازية .

ب ـ طاقة التجاذب المتبادل بين الجسيمات تسمى طاقة التأثير (Interaction energy) بسبب التأثيرات الكهربائية بين سحب الشحنات لذراتها ، وهي تتضاءل عندما تتباعد الجزيئات (يتخلخل الغاز) ولكنها تظهر عندما تتصادم الجزيئات مع بعضها .

لذلك فللغاز المثالي وللغاز المخلخل الضغط (تقريباً) تكون الطاقة الداخلية .

$$u = N_o f \frac{KT}{2} = f \frac{RT}{2} = PV \frac{f}{2} \quad \ldots . (١ - ٩)$$

(كثافة الطاقة الداخلية) $u = \frac{U}{V}$ $\quad .. P = \frac{2}{f} u$

أي ان الضغط يتناسب مع كثافة الطاقة الداخلية (u) .

كذلك فان :

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{fR}{2}$$

$$C_p = C_v + R = \left(\frac{f+2}{2}\right) \quad \ldots . (١ - ١٠)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f}$$

فالمعادلة (١ ـ ٩) تبين ان الطاقة الداخلية دالة لدرجة الحرارة فقط .

والمعادلة (١ ـ ١٠) تبينّ ان C_v، C_p، γ لا تعتمد على درجة الحرارة . وهذه النتائج تصح للجزيئات الآحادية الذرة (لأنها أقرب للغاز المثالي) وتفشل للغازات المعقدة الجزيئات (الجدول ١ ـ ٢).

	بخار الماء	A	He	Ne	H_2	N_2	O_2	Cl_2	Hcl	CO_2	NH_3
Cp Cal / mole	8	5	5	—	6.87	6.94	7.03	8.15	7.07	8.94	8.82
γ	1.304	1.67	1.66	1.64	1.41	1.4	1.4	1.36	1.4	1.29	1.33

الجدول (١ ـ ٢) « تشد الغازات المعقدة عن الغاز المثالي »

اما الجزيئات الثنائية الذرة فان $\gamma = 1.4$ وهذا يتطلب كون $f = 5$ (أي ان للجزيئة ثلاثة درجات للحركة الانتقالية ودرجتان فقط للحركة الدورانية في درجات الحرارة الاعتيادية) وتصبح $f = 7$ في درجات الحرارة العالية بسبب تنشيط الحركة الاهتزازية . اما في درجات الحرارة الواطئة فان $f = 3$ اي تتحرك الجزيئة حركة انتقالية فقط . اما للجزيئات الثلاثية الذرة مثل الأمونيا وبخار الماء فيبدو انها تمتلك في درجات الحرارة العادية ثلاثة درجات للحركة الانتقالية وثلاثة للحركة الدورانية بسبب عدم تناظرها بالنسبة للاحداثيات الثلاث إضافة للحركة الاهتزازية .

أما للجوامد فان $f = 6$ فتكون $Cv = 6Cal/mole$ وهو قانون دولونك وبتيت ويصح لعدد من الجوامد .

مما ذكر يتبين ان النظرية الحركية للغاز المثالي بالرغم من بساطتها ، فهي نجحت في تفسير الكثير من الظواهر المألوفة . ولكنها فشلت في تفسير اعتماد Cv,Cp مع درجة الحرارة (T) ، وعدم اجابتها عن سبب انقسام الطاقة بين الحدود التي تعتمد على مربع الاحداثي وعدم شمولها للحدود التي لا تحتوي على مربع المتغير (مثل الطاقة الكهربائية والمغناطيسية والتثاقلية) كذلك فان تعريفها لدرجة الحرارة كمقياس لمعدل الطاقة الحركية (العشوائية والانتقالية) للجزيئي بالنسبة للوعاء غير عملية التطبيق ؛ لأننا لا نتمكن من قياس معدل هذه الطاقة . ولكنها مع ذلك فالنظرية اعطت تفسيراً مجهرياً لدرجة الحرارة : وعززت العبارة الثرمودايناميكية (بأن تساوي درجة الحرارة بين نظامين في حالة اتصال حراري هو شرط للاتزان الحراري بينهما) .

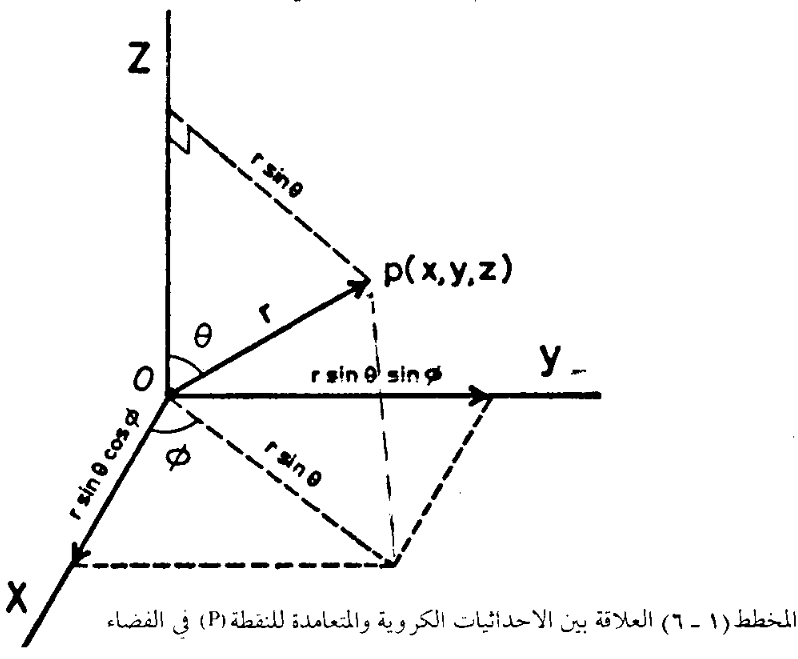
ان ارتباط الحركة العشوائية للغاز بدرجة حرارته تفسر لنا عدم ارتفاع درجة حرارته عند وضعه في بالون تحمله سيارة تسير بسرعة ٨٠ كم/ساعة او بطائرة تطير بسرعة ٨٠٠ كم/ساعة او بمركبة فضائية تنطلق بسرعة ٦٠٠٠ كم/ساعة.

كذلك فان درجة حرارة الأجواء العليا تعتبر عالية اذا ما حسبت بهذه الطريقة ، مع العلم ان الشخص هناك لا يشعر بها بسبب قلة الطاقة الجزيئية التي تنقلها هذه الجزيئات القليلة للمجس الحراري بالرغم من سرعتها العالية .

كذلك فان هذه النظرية لا تميز بين الالكترونات والفوتونات وجزيئات الغاز ما دامت تتصرف طبقاً لمواصفاتها . وهذا يؤدي الى اخطاء كبيرة بسبب تباين الخواص المجهرية لهذه الجسيمات .

(١ ـ ٥) ـ الاحداثيات الكروية للفضاء والسرعة : ـ

كثيراً ما يتطلب التناظر الموجود في الطبيعة (مثل توزيع خواص الغاز في الوعاء) ، الى استبدال الاحداثيات المتعامدة الى احداثيات كروية ، وما يرافقها من حساب لعناصر الحجم والمساحة ، ففي المخطط (١ ـ ٦).



المخطط (١ ـ ٦) العلاقة بين الاحداثيات الكروية والمتعامدة للنقطة (P) في الفضاء

نجد ان احداثيات النقطة (P) الواقعة في نهاية متجهة الموقع ٧ - (Radius Vector) هي (z,y,x) وهي ترتبط بالاحداثيات الكروية (ϕ,Θ,r) بالعلاقات التالية :

$$x = r\sin\Theta \cdot \cos\phi$$

$$y = r\sin\Theta \cdot \sin\phi$$

$$z = r\cos\Theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

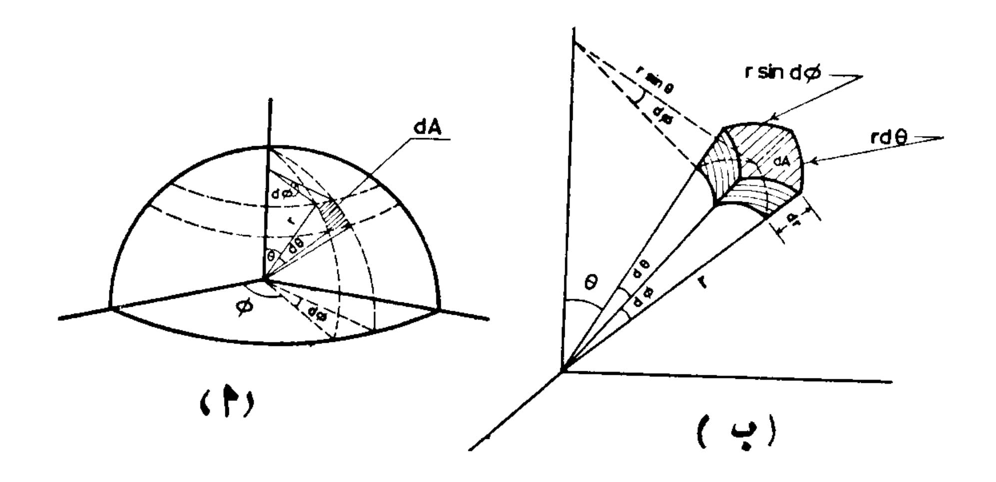
فيكون عنصر المساحة السطحية (dA) من كرة نصف قطرها (r) ومحصورة بين الزوايا $d\phi' d\Theta$ (المخطط ١ - ٧) كالآتي :

$$dA = r\,d\Theta \cdot r\sin\Theta\,d\phi$$

$$dA = r^2 \sin\Theta\,d\Theta\,d\phi \qquad \ldots (١ - ١١)$$

وبما ان الزاوية المجسمة $d\Omega$ التي تقابل عنصر المساحة dA هو $\frac{dA}{r^2}$

$$\therefore d\Omega = \sin\Theta\,d\Theta\,d\phi \qquad \ldots (١ - ١٢)$$



المخطط (١ - ٧) - عنصر المساحة dA وعنصر الحجم dV لأحداثيات

وتقاس الزاوية المجسمة بوحدات نصف قطرية مجسمة تسمى ستيريديان (Stradians) ويكون حجم عنصر الحجم $dV = dA\,dr$.

$$\therefore\ dV = dA\,dr = d^3r = r^2 \sin\Theta\, d\Theta\, d\phi\, dr \qquad \ldots (١ - ١٣)$$

وبذلك يكون حجم القشرة الكروية (Spherical shell) المحصورة بين نصف القطر $r + dr , r$ تساوي : -

$$dV = 4\pi r^2 dr \qquad \ldots\ldots (١ - ١٤)$$

ويمكن حساب مساحة الكرة من تكامل المعادلة (١ - ١١)

$$A = \int_0^A dA = r^2 \int_0^{\pi} \sin\Theta\, d\Theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi r^2$$

ويمكن تطبيق هذه العملية على احداثيات كميات اخرى مثل فضاء السرع والزخم باستبدال المركبات المتعامدة لها $c(u,v,w)$ بمركبات $C(r,\Theta,\phi)$ ويكون عنصر الحجم في فضاء السرع مثلاً (ويرمز له d^3c) كالآتي : -

$$d^3c = c^2 dc \sin\Theta\, d\Theta\, d\phi$$

وحجم القشرة الكروية في هذا الفضاء يساوي $4\pi c^2 dc$ اما العنصر الحجمي في فضاء السرع للاحداثيات المتعامدة فهو $d^3c = du\, dv\, dw$

(١ - ٦) السيل الجزيئي (Molecular Flux)

لو أخذنا كرة حجمها V تحتوي على N جزيئة ثم مدد اتجاه حركة هذه الجزيئات العشوائية الحركة لتلتقي في مركز الكرة ، فيكون عدد الجزيئات $(dN\phi\Theta)$ التي لها سرع محصورة بين الزوايا $(\Theta + d\Theta , \Theta)$, $(\phi + d\phi , \phi)$ يساوي (حيث $d\Omega = \frac{dA}{r^2} = \sin\Theta\, d\Theta\, d\phi$) .

$$dN\phi\Theta = \frac{N}{4\pi}\, d\Omega$$

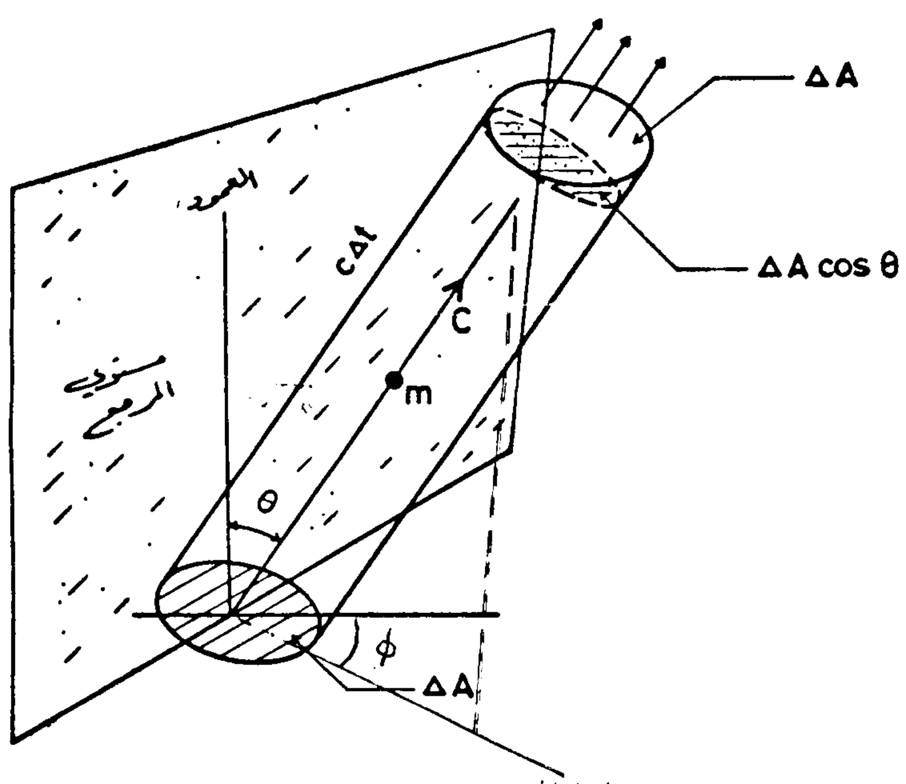
$$\therefore\ dN\phi\Theta = \frac{N \sin\Theta\, d\Theta\, d\phi}{4\pi} \qquad \ldots\ldots (١ - ١٥)$$

وبقسمة الطرفين على حجم الغاز V نحصل :

$$dn\phi\Theta = \frac{n\,Sin\Theta\,d\,\Theta\,d\,\phi}{4\,\pi} \quad \ldots\ldots(١ - ١٦)$$

حيث (n) الكثافة العددية للغاز .

ولو اردنا حساب السيل الجزيئي والذي يمثل عدد الجزيئات القادمة من جميع الجهات والساقطة على وحدة المساحة (على جدار الوعاء او ضمن الغاز) في وحدة الزمن ، فاننا نأخذ عنصراً من المساحة (dA) داخل الوعاء او على سطحه . ونرسم عموداً عليه (المخطط ١ - ٨)



المخطط (١ - ٨) - «حساب السيل الجزيئي» .

ثم نمرر مستوياً خلال هذا العمود ، وعلينا حساب عدد الجزيئات بالاتجاه المحدد بالزوايا

$(\phi + d\phi\,'\,\phi)\,(\Theta + d\Theta'\Theta)$

والتي سرعتها بين $C + dc'C$. نرسم اسطوانة طولها Cdt محورها باتجاه C ونحصر اهتمامنا بالجزيئات ذات المواصفات (C,ϕ,Θ) التي تصل الى عنصر المساحة (dA) في زمن dt .

ونستبعد الجزيئات الأخرى القادمة من غير هذا الاتجاه وبهذه السرعة .

وبما ان حجم الاسطوانة هذه يساوي $dA \,.\, C \,.\, dt \,.\, Cos\,\Theta$
فان مجموع الجزيئات بالمواصفات (C,Θ,ϕ) يساوي $dN\phi\Theta c$
أي :

$$dN_{C\Theta\phi} = d\,N_{c\Theta\phi} .\, dA\; Cdt\; Cos\Theta$$

$$= \frac{C\, dn_c}{4\pi} Sin\Theta\, Cos\Theta . d\Theta\, d\phi dt\, dA$$

وبما ان عنصر السيل $dS_{\Theta\phi c}$ للجزيئات ذات المواصفات (Θ, ϕ, c) هو

$$dS_{\Theta\phi c} = \frac{dN\,\Theta\,\phi\,C}{d\,A\,dt}$$

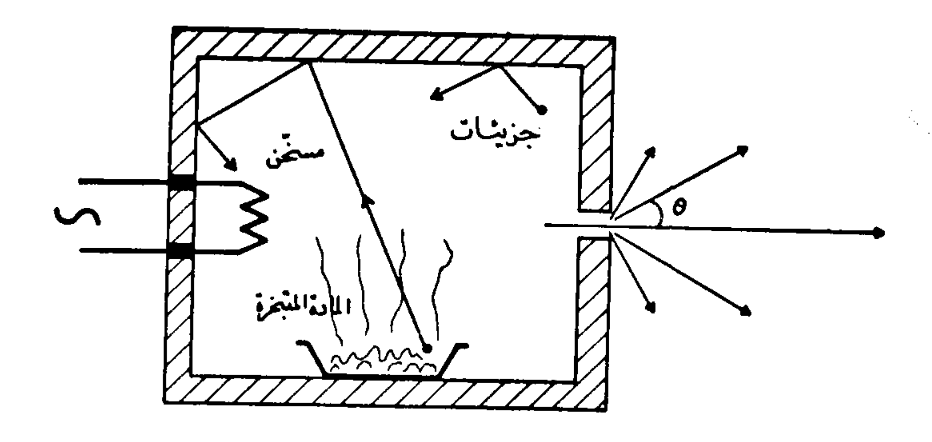
$$dS_{\Theta\phi c} = \frac{cdn_c}{4\pi} \;.\; Sin\,\Theta Cos\,\Theta d\Theta d\phi \qquad \ldots\ldots (١ - ١٧)$$

فـاذا كاملنـا المعادلـة (١ - ١٧) ليشمـل جميع قيم الانطـلاق والاتجاهـات نحصل :

$$S = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} cdn_c \int_0^{\pi/2} Sin\Theta Cos\Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$\therefore S = \frac{nC_{AV}}{4\pi} . 1/2 . 2\pi = \frac{1}{4}\, nC_{AV} \qquad \ldots\ldots (١ - ١٨)$$

حيث C_{AV} يمثل متوسط الانطلاق وتسـاوي $\frac{1}{n}\int_0^{\infty} cdn_c$ وعمومـاً فان حزمة الجزيئات التي تسقط على عنصر المساحـة لا تكون متـوازية ، بل تنحـرف بزاوية (Θ) عن استقامتها الأصلية ـ عند خروج الغاز من ثقب مثلاً ـ كما في شكل (١ - ٩) .



المخطط (١ ـ ٩) ـ الحزم الجزيئة التي تغادر فتحة الفرن لا تكون متوازية

حينئذ يجب تحوير المعادلة (١ ـ ١٧) بدلالة الزاوية المجسمة (Ω) لتصبح بالصيغة :

$$\frac{dS(\Theta)}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi} \, cdnc \, Cos\Theta$$

حيث

$$d\Omega = Sin\Theta \, d\Theta \, d\phi$$

وبتكامل المعادلة اعلاه نحصل : ـ

$$\frac{\Delta S(\Theta)}{\Delta\Omega} = \frac{n \, C_{AV} \, Cos\Theta}{4\pi} \quad \ldots\ldots (١ ـ ١٩)$$

وهي تعبر عن عدد الجسيمات التي تغادر الفتحة ضمن زاوية مجسمة واحدة (ستيريديان)، حيث يبلغ السيل ذروته باتجاه عمودي على الفتحة ، وصفراً باتجاه مماس لها . وسوف نحتاج الى هذه النتيجة في دراستنا للانتشار (Diffusion) وللفوحان (Effusion) وللتبخر . . الخ .

(١ - ٧) توزيع السرع بين جزيئات الغاز (قانون ماكسويل لتوزيع السرع) :

لقد افترضنا في نظرية الغاز المثالي ، بان جزيئاته تمتلك سرعاً تتراوح من الصفر الى ما يقارب سرعة الضوء ، ولكننا لم نتمكن من معرفة العدد النسبي لهذه الجزيئات ، ضمن أي مدى من السرع ، وبعبارة اخرى نحن نحتاج لمعرفة عدد الجزيئات التي سرعها بين $c + dc, c$.

وهذا لا يتطلب الا لفرضيتين بسيطتين : الأولى : خضوع الجزيئات لقوانين الصدفة ، بسبب حركتها العشوائية . والشرط الثاني : الاتزان الثرموداينميكي للغاز في الوعاء . اي ان خواص الغاز متجانسة من نقطة لأخرى في الوعاء . فاذا كان عدد الجزيئات في الوعاء (N) وحجمه V في درجة حرارة (T) ، فان عدد الجزيئات بالاتجاه السيني (x) ذات السرع المحصورة بين u ، $u + du$ يعبر عنها بالعلاقة :

$$P(u) = \frac{dN(u)}{N} = f(u)du \qquad \ldots\ldots (١ - ٢٠)$$

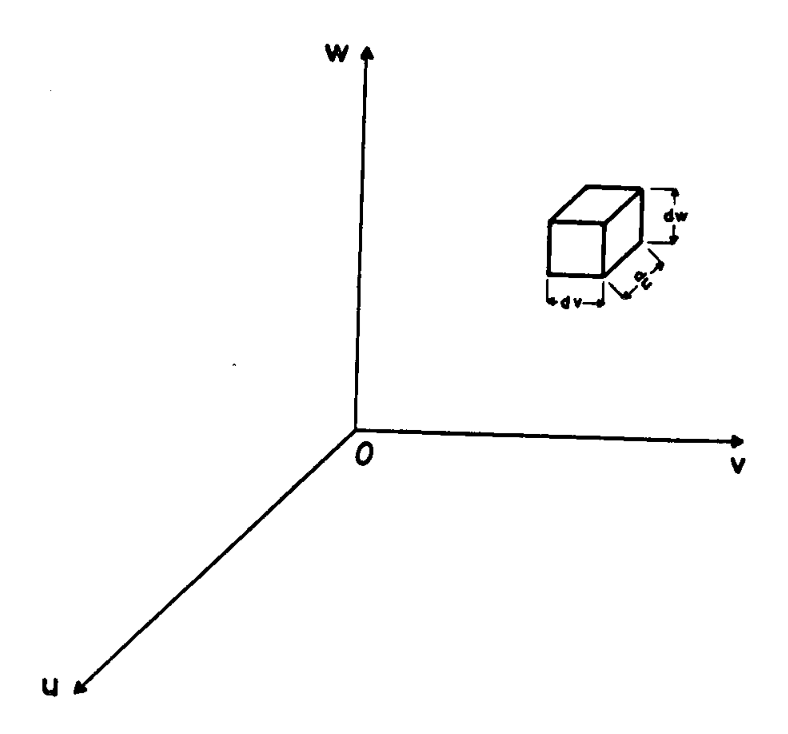
وتسمى الكمية $P(u)$ دالة توزيع الاحتمالية

(Probability distribution function) .

وهي تمثل كسر عدد الجزيئات ضمن هذا المدى من السرع بالاتجاه السيني (x) ويصح نفس الشيء بالنسبة للجزيئات المتحركة بالاتجاهين (y)، (Z) ، وبذلك يكون العدد الكلي للجزيئات $d^3N(c)$ التي سرعتها محصورة بين $c + dc, c$ هو حاصل ضرب الاحتماليات الثلاث اعلاه (راجع الفصل الثالث) .

$$\therefore P = \frac{d^3N(c)}{N} = f(u)f(v)f(w)\, du\, dv dw \qquad \ldots\ldots (١ - ٢١)$$

وتمثل هذه المعادلة باحداثيات متعامدة للسرع (u,v,w) ويكون عنصر الحجم (dV) في هذا الفراغ (Velocity space) يساوي (dudvdw) كما في المخطط (١ - ١٠) .



المخطط (١ - ١٠) فضاء السرع بإحداثيات متعامدة

وتكون كثافة النقاط (ρ) تساوي $\frac{d^3N(c)}{dV}$ وهي كمية ثابتة بسبب الاتزان الحراري ، وعليه فان :

$$\rho = N f(u) f(v) f(w) = \text{Constant} \qquad \ldots\ldots\ (١ - ٢٢)$$

كذلك فان الانطلاق (C) يعبّر عنه بمركباته ، بالعلاقة .

$$C^2 = u^2 + V^2 + w^2 = \text{Constant} \qquad \ldots\ (١ - ٢٣)$$

لنفس السبب اعلاه ، بسبب عدم وجود افضلية في الاتجاه والمقدار وبتفاضل المعادلتين الاخيرتين نحصل :

$$\frac{1\partial f(u)}{f(u)\partial u} du + \frac{1}{f(v)} \frac{\partial f(v)}{\partial v} dv + \frac{1}{f(w)} \frac{\partial f(w)}{\partial w} dw = 0$$

$$u\,du + v\,dv + w\,dw = O$$

وبضرب المعادلة الأولى بالكمية $m\beta$ (حيث β يسمى مضروب لاكرانج)، (La Grange multiplier)، m كتلة الجزيئة . وبجمع المعادلتين الاخيرتين نحصل :

$$\left(\frac{\partial f(u)}{f(u)\partial u} + m\beta u\right) du + \left(\frac{\partial f(v)}{f(v\partial v} + m\beta v\right) dv + \left(\frac{\partial f(w)}{f(w)\partial w} + m\beta w\right) dw = 0$$

ولكون الحدود الثلاث في المعادلة الأخـيرة مستقلـة ، لذلك فان اي منهـا يساوي الصفر (لأن du,dv,dw لا تساوي صفر بالضرورة).

$$\therefore \frac{\partial f(u)}{f(u)\partial u} + m\beta u = O$$

بالتكامل نحصل :

$$L_n f(u) = \beta\left(\frac{1}{2} m u^2\right) + \ln A$$

$$\therefore f(u) = A e^{-\beta \epsilon_x}$$

$$\frac{1}{2} m u^2 = \epsilon_x$$ ، A كمية ثابتة

وبنفس الطريقة نجد :

$$f(v) = Ae^{-\beta \epsilon_y}$$

$$f(w) = A e^{-\beta \epsilon_z}$$

وعليه فان : $\rho = N A^3 e^{-\beta\epsilon}$

حيث :

$$1/2\, mC^2 = \epsilon = \epsilon x + \epsilon y + \epsilon z$$

وبما ان حجم القشرة الكروية في فضاء السرع يساوي $(4\pi c^2 dc)$

$$\therefore \rho = \frac{d N(c)}{4\pi c^2 dc} = N A^3 e^{-\beta\epsilon}$$

$$\therefore \frac{d N(c)}{dc} = 4\pi N A^3 C^2 e^{-\beta\epsilon}$$

والمعادلة الأخيرة هي معادلة ماكسويل لتوزيع الانطلاق مع بقاء الثابتين β, A بحاجة لمعرفة هويتهما ، وذلك بالطريقة التالية :

$$N = \int_0^N dN(c) = 4\pi N\, A^3 \int_0^\infty c^2 e^{-\frac{\beta m c^2}{2}} dc$$

ولكن :

$$\int_0^\infty c^2 e^{-a c^2} dc = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

حيث :

$$\therefore A = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} \qquad a = \frac{m\beta}{2}$$

كذلك فان :

$$C^2{}_{RMS} = \frac{1}{N}\int_0^\infty C^2 d\,N(c)$$

وبالتعويض عن $d\,N(c)$ وتكامل المعادلة الأخيرة نحصل على (راجع جدول المتفاضلات في آخر الكتاب)

$$C^2{}_{RMS} = \frac{3}{m\beta}$$

حيث :

$$\int_0^\infty c^4 \cdot e^{-ac^2} \cdot dc = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ولكن للغاز المثالي :

$$\frac{1}{2} m C^2{}_{RMS} = \frac{3}{2} KT$$

وبالتعويض عن قيمة CRMS نحصل :

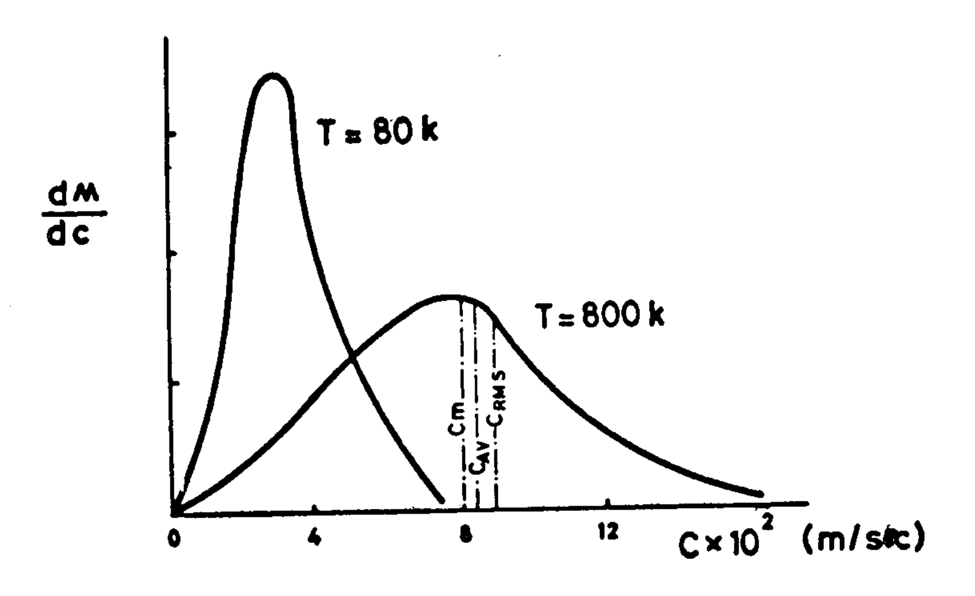
$$\therefore \beta = \frac{1}{kT} \qquad \ldots\ldots (١ - ٢٤)$$

$$\therefore A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

وعليه فان قانون ماكسويل لتوزيع السرع يصبح بصيغته النهائية :

$$\frac{dN(c)}{dc} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} C^2 e^{-\left(\frac{mc^2}{2kT}\right)} \quad \ldots\ldots (١ - ٢٥)$$

والمخطط (١ - ١١) يوضح هذه الحالة لدرجات حرارية مختلفة . فنلاحظ ان ارتفاع درجات الحرارة يجعل المنحنى يزحف نحو السرع الأعلى .



المخطط (١ - ١١) قناة ماكسويل لتوزيع السرع لجزيئات الأوكسجين عند ٨٠ ك ، ٨٠٠ ك .

ولحساب متوسط الانطلاق (CAV) لجزيئة الغاز المثالي ، نعوض بالمعادلة (١ - ٢٥) في العلاقة :

$$C_{AV} = \frac{1}{N_o}\int^{\infty} C\, dN(c)$$

وعند التكامل نجد :

$$C_{AV} = \sqrt{\frac{8\,kT}{m\pi}} = \sqrt{2.55\frac{kT}{m}} = 0.922\, C_{RMS} \quad \ldots (١ - ٢٦)$$

أما قيمة الانطلاق الأكثر احتمالاً (The Most Probable Speed) وترمز له (Cm) فنحصل عليه من تفاضل المعادلة (١ ـ ٢٥) ولا سيما المتغير $(C^2 e^{-mc^2/2kT})$ ومساوات الناتج الى الصفر عند القيمة C = Cm فنحصل :

$$Cm = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = 0.8\, C_{RMS} \quad \ldots\ldots (١ ـ ٢٧)$$

لذلك فان :

$$C_{RMS} > C_{AV} > Cm$$

(راجع المخطط ١ ـ ١١)

ويمكن وضع معادلة ماكسويل بالصيغة الأبسط :

$$\frac{dN(x)}{dx} = \frac{4N}{\pi^{1/2}} x^2 e^{-x^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (١ ـ ٢٨)$$

حيث :

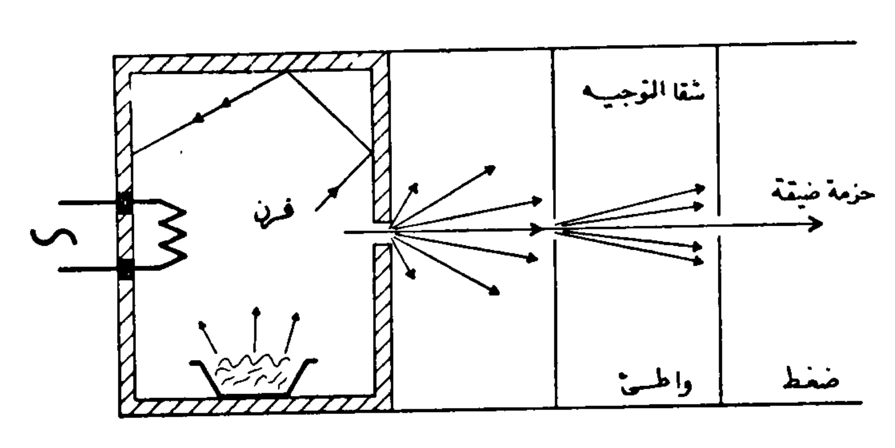
$$x = \frac{C}{Cm}$$

(١ ـ ٨) ـ تحقيق معادلة ماكسويل لتوزيع السرع تجريبياً ـ الحُزم الجزيئية : ـ

هناك طرق عديدة لتحقيق قانون ماكسويل لتوزيع السرع ، اهمها تعتمد على توليد حزم جزيئية (Molecular Beams) او ذرية متعادلة الشحنة ، لأن الحصول على حزم من الجسيمات المشحونة عملية سهلة باستخدام المجالات الكهربائية او المغناطيسية . ويمكن توليد الحزم الجزيئية من تسخين بعض الفلزات مثل الفضة او السيزيوم او الثاليوم في فرن بدرجة حرارة مناسبة (المخطط ١ ـ ٩) والسماح لذراتها بالهروب من ثقب صغير الى حيز مخلخل الضغط ، مستخدمين مفرغة هواء . وللحصول على حزمة ضيقة ، نستخدم مجموعة من الحواجز المثقوبة (المخطط ١ ـ ١٢)(Bafflrs) . ولو رجعنا الى المعادلة (١ ـ ١٧) ، فان عدد الجسيمات التي تسير بانطلاق (C) والتي تصطدم في وحدة الزمن على وحدة المساحة من وعاء والقادمة من جميع الجهات $(\Theta . \phi)$ تساوي :

$$ds(C) = \frac{1}{4\pi} C\,dn(C) \int_0^{\pi/2} \sin\Theta \cos\Theta\, d\Theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$\therefore dS(C) = \frac{C\,dn(C)}{4} \qquad \ldots\ldots\ldots (١ - ٢٩)$$



المخطط (١ - ١٢)

توليد جزم جزيئية - ذرية - ضيقة ومتعادلة الشحنة

ولحساب C_{RMS} للجزيئات التي تغادر الثقب من الفرن ، نستخدم الطريقة المألوفة والمعادلة (١ - ٢٥) :

$$dS(C) = \frac{1}{4} C\,dn(C) = \frac{4\pi n}{4} \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} C^3 e^{-mC^2/2KT_0} dc$$

ولكن :

$$S = \frac{n\,C_{AV}}{4}$$

$$\therefore C^2_{RMS} = \frac{1}{s} \int_0^{\infty} C^2\, ds(C) = \frac{4kT}{m} \qquad \ldots\ldots (١ - ٣٠)$$

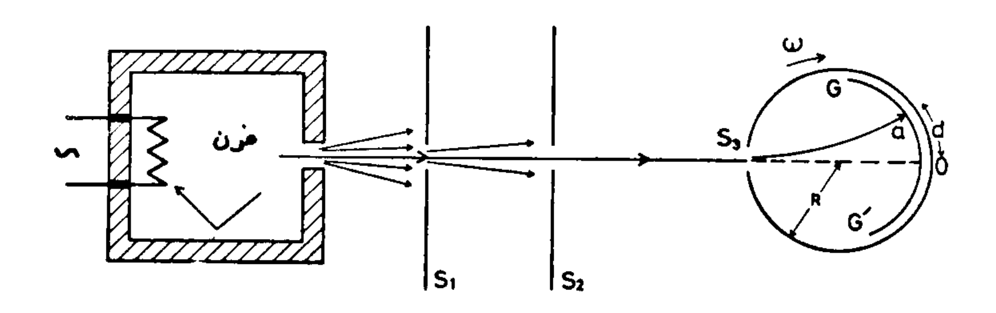
ويجب ان لا نلتبس بين هذه النتيجة وقيمة CRMS لجزيئات الغاز داخل الفرن والتي تساوي $(\frac{3KT}{m})^{\frac{1}{2}}$ لذلك فان الجزيئات التي تهرب من الفتحة تكون اسرع نوعاً ما من الجزيئات بداخل الفرن (او وعاء الغاز) وكما ذكرنا فان الحزمة التي تغادر الفرن لا تكون متوازية ، بل تتغير تبعاً للعلاقة (١ ـ ١٩) .

وهناك طرق عديدة لقياس سرع الجسيمات في الحزم الجزيئية ، منها طريقة (زارتمان)، و(كو) والتي هي تحوير لطريقة ستيرن (١٩٢٠) ، فهي تتكون من فرن وشقين (S_2, S_1) لتحديد مقطع الحزمة الجزيئية (المخطط ١ ـ ١٣) والتي تسقط على اسطوانة تدور بمعدل ٦٠٠ دورة في الدقيقة حول محورها فاذا كانت الاسطوانة ساكنة ، فان الحزمة تسقط على النقطة (O) من خلال الفتحة (S_3) . اما اذا كانت الاسطوانة تدور فان النقطة (a) تشغل محل (O) في نفس الفترة التي تقطع الجزيئة ذات الانطلاق (C) المسافة 2R (قطر الأسطوانة).

$$aO = d = R\Theta = RWt$$

$$t = \frac{d}{RW} = \frac{d}{2\pi Rf} = \frac{2R}{C}$$

$$C = \frac{4R^2 \pi f}{d} \quad \ldots\ldots (١ - ٣١)$$



المخطط (١ - ١٣)

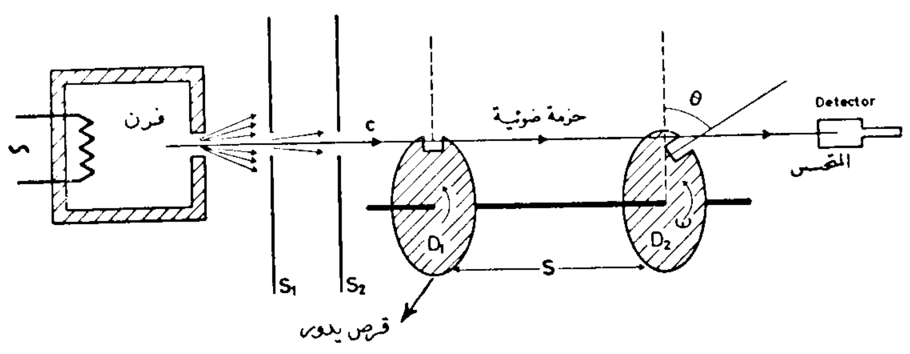
جهاز ازاتمان ، كو ، شتيرن ، لقياس سرعة وتوزيع الجزيئات

لذلك فان الجزيئات البطيئة تسقط بعيداً عن الموقع (O) في اللوح الزجاجي (GG') وبقياس اسوداد البقع على اللوح الزجاجي باستخدام فوتومتر مجهري (Micro Photo Meter) والذي تتناسب قراءته مع عدد الجزيئات (dNc) المحصورة بين الانطلاق (C + dc . C) وبذلك يمكن رسم منحنى توزيع السرع .

وهناك طريقة اخرى لعد الجزيئات ضمن فاصلة السرعة (dc) ، إن احد هذه النماذج (المخطط ١ - ١٤) يتكون من مُنتَقي السرعة (Velocity Selector) حيث تمر الحزمة الضيقة بعد خروجها من الفرن والشقين S_2, S_1 خلال فتحتين في قرصين وتصنعان زاوية (Θ) مع بعضهما البعض وبدوران القرصين D_2, D_1 بسرعة زاوية W ، فان الجزيئة ذات الانطلاق (C) تمر بين الفتحتين في القرصين طبقاً للمعادلة :

$$\frac{S}{C} = \frac{\Theta}{W} = t$$

ويقوم المتحسس (Detector) بِعَدِّ هذه الجزيئات التي تمكنت من اختراق فتحتي القرصين .



المخطط (١ - ١٤)

جهاز الجزيئات ذات السرعة المحصورة بين (c) ، (CΔC)

وبما أنه لكل شق سعة معلومة ، فان الجزيئات التي تعبره لها مدى من السرع (ΔC) تقع حول السرعة (C) المقاسة . وبتغيّر قيمة (Θ) أو (W) يمكن امرار جزيئات ذات سرع اخرى . وبهذه الطريقة يمكن قياس توزيع سرع النيوترونات الحرارية التي تغادر المفاعل النووي بعد تلطيفها . فوجد بأن سرعها تخضع لقانون ماكسويل

ايضاً ، وهي حقيقة مهمة في تصميم المفاعل النووي . وهناك طريقة ثالثة تعتمد على انحراف مسار ذرات السيزيوم في الحزمة بتأثير الجاذبية الأرضية بعد انقذافها من الفرن ومرورها خلال شقين ضيقين ، فسوف تنحرف السريعة أقل من البطيئة ، ويقاس التيار المتولد من تأين ذرات السيزيوم عند سقوطها على سلك ساخن من التنكستون ، ليمثل تركيز الذرات في فاصلةالسرعة ΔC ، وتقاس (C) من قياس المسافة الشاقولية التي تقطعها ، ومن ابعاد شقوق الجهاز .

(١ ـ ٩) فقدان الطاقة بالتصادم الجزيئي مع جدار متحرك (مكبس)

يتولد الشغل في الغاز من انتظام جزء من جزيئاته باتجاه المكبس (او الجدار القابل للحركة) . وهذه الخاصية تميز الشغل عن الحرارة ،(والتيتمثل مجموع الطاقة الفوضوية في الغازات) . فالغرفة مثلاً مملوءة بالجزيئات السريعة ولكنها لا تنجز شغلاً بسبب فوضويتها ! فلا يتم شغل بدون نظام !. ولتوضيح ذلك على النطاق المجهري نأخذ جزيئة من غاز محصور في وعاء فيه مكبس خفيف قابل للحركة افقياً (المخطط ١ ـ ١٥) ولنهمل الاحتكاك . ونفترض التصادم مرناً بين الجزيئة والمكبس ، فان سقطت الجزيئة بانطلاق (C) وبزاوية سقوط (Θ) وكان المكبس يتحرك بسرعة (U) فتكون المركبة العمودية لسرعة الجزيئة قبل التصادم تساوي $(C \cos \Theta)$ وبعد التصادم $(C \cos \Theta - 2u)$ وكلتاهما مقاستان بالنسبة لراصد في المختبر . لذلك فان الطاقة التي فقدتها الجزيئة للمكبس بالتصادم تساوي :

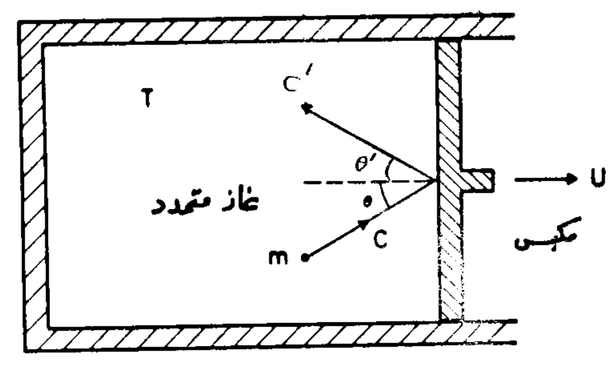
$$\Delta E = \frac{1}{2} m (C \cos \Theta)^2 - \frac{1}{2} m (C \cos \Theta - 2u)^2 \approx 2mu\, C \cos \Theta$$

وهذه تصح عندما تكون أقل بكثير من(C) .

ولحساب النقصان في الطاقة الحركية لجميع الجزيئات الساقطة على المكبس ومن جميع الاتجاهات ولجميع السرع نضرب المعادلة (١ ـ ١٦) مع المعادلة الأخيرة وبتكاملها لجميع الزوايا والسرع فنحصل :

$$\Delta KE = \int dKE = \frac{2mu}{4\pi} \int_0^{\infty} C^2 \, dn(C) \int_0^{\pi/2} \sin\Theta \cos\Theta \, d\Theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$\Delta KE = \frac{n\,m\,u}{3} C_{RMS}^2 = \Delta W$$



الشكل (١ - ١٥) - الشغل الذي تنجزه الجزيئات المصطدمة بمكبس المحرك

حيث الشغل الذي ينجزه المكبس (ΔW) يساوي النقصان في الطاقة الحركية للجزيئات ($\Delta K E$) ، او نقصان الطاقة الداخلية ΔU لهذه الجزيئات ولكن الضغط الذي يولده الغاز (P) يساوي $\frac{1}{3} nm C^2_{RMS}$ فاذا كانت مساحة المكبس (A) فان الزيادة في حجم الغاز في الثنية (ΔV) تساوي (Au) فتكون القدرة المنجزة تساوي (Fu) أو(P Au) . وسوف يبرد الغاز ما لم يزود بطاقة خارجية . **ويجب ان نحذر الطالب من الخطأ الشائع ؛ وهو اعطاء درجة حرارة للجزيئة ، لأن درجة الحرارة من وجهة النظر الجزيئية هي خاصية لمجموعة الجزيئات وتتناسب مع معدل الطاقة الحركية** . فالجزيئة بامكانها ان تمتلك طاقة حركية عالية او واطئة ولكنها لا تمتلك درجة حرارة عالية او واطئة .

فاذا كانت سرعة تمدد المكبس (u) أكبر من سرعة الجزيئة (C) فلا يمكن للجزيئات بالاصطدام بالمكبس ولا يُنجَزُ شغل ، ويكون التمدد حينئذ يعادل التمدد في الفراغ . وسيكون التغير في الطاقة الداخلية او الشغل المنجز صغيراً يقارب الصفر اذا كانت القوى الجزيئية مهملة .

(أمثلة محلولة)

المثال (١) : وعاء حجمه لتراً واحداً يحتوي على غاز الأوكسجين بدرجة حرارة ٣٠٠ ك ، كثافته العددية في الظروف القياسية ٣ × ١٠ ^٢٥ جزيئة / م^٣ .

وعلى فرض انه غاز مثالي ، احسب :

(أ) السرعة الفعالة (CRMS) لجزيئته .

(ب) السيل الجزيئي .

(جـ) طاقة الجزيئة مقدرة بالالكترون فولت (إ. ف e.v.).

الحل :

$$1/2\, m\, C^2_{RMS} = \frac{3}{2} kT$$

(أ) ....

$$\therefore C_{RMS} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ولكن كتلة جزيئة الأوكسجين (m)

$$m = \frac{M}{No} = \frac{32}{6.02 \quad 10^{26}} = 5.31 \quad 10^{-26}\ Kg$$

حيث (M) هو الوزن الجزيئي للأوكسجين .

$$\therefore C_{RMS} = \left(\frac{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{5.31 \times 10^{-26}}\right)^{1/2} \approx 482\ m / sec$$

(ب)

$$S = {}^1/_4\, m\, C_{AV}$$

$C_{AV} = 0.922\, C_{RMS} = 0.922 \times 482 = 453$ m/Sec .

$n = 3 \times 10^{25} \qquad m^{-3}$

$S = 1/4 \times 3 \times 10^{25} \times 453 \approx 3.4 \times 10^{27}$ Collision Sec/m²

(جـ) ....

$$\epsilon = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300$$

(جول)　$= 6.21 \cdot 10^{-21}$ J

(ا . ف)　$\therefore \epsilon = \dfrac{6.21 \quad 10^{-21}}{1.602 \quad 10^{-19}} = 0.04\ e.v$

$\therefore kT = 0.026 \approx \dfrac{1}{40}\ e.v.$　!

مثال (٢) :

برهن ان معادلة الحالة للغاز المثالي يعبر عنها بالعلاقة :

$P = (\gamma - 1)\, U / V$

الحل :

باستخدام المعادلة (١ ـ ٣) حيث $f = 3$ للغاز المثالي ، كذلك :

$PV = 2U / f$

$\gamma = \dfrac{2}{f} + 1$

حيث (f) هي عدد درجات الحركة الحرة .

أي أن $\dfrac{1}{\gamma - 1} = \dfrac{f}{2}$ وبالتعويض عن $f / 2$ في المعادلة اعلاه نحصل على :

$PV = (\gamma - 1)\, U$

مثال (٣) :

اذا علم ان طاقة الفوتون في تجويف متزن حرارياً بدرجة حرارة (T) تساوي $h\upsilon$ حيث (υ) هو تردد موجته ، فبرهن ان الضغط (P) الذي يولده الفوتون يساوي ثلث كثافة الطاقة الاشعاعية . واذا اعتبرت اشعاعات الجسم الأسود توصف بالاحداثيات (T' V ' P) فاشتق قانون (ستيفان ـ بولتزمان) .

الحل :

لقد برهنا للغاز المثالي :

$P = \dfrac{1}{3}\, \dfrac{N}{V}\, m\, C^2_{RMS}$

ولكن الفوتونات لها سرعة واحدة (C) وهي سرعة الضوء ، وان طاقتها (mC^2) تساوي ($h\gamma$) وبالتعويض في المعادلة الأخيرة نحصل على ضغط الاشعاع P_γ للفوتونات ذات التردد (γ) .

$$P\nu = \frac{1}{3}\frac{N\nu}{V} . h\nu \qquad (C = C_{RMS}) \quad (mC_{RMS}^2 = h\nu)$$

$$\therefore P = \sum P_\nu = \frac{\Sigma N, h\nu}{3V}$$

(u كثافة الطاقة) :

$$\therefore P = \frac{1}{3}\frac{U}{V} = \frac{1}{3} u$$

حيث $U = \sum n\nu h . \nu$ وهي الطاقة الداخلية للفوتونات وباستخدام العلاقة الثرموداينميكية التالية :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$U = V.u \text{ و } P = \frac{1}{3} u$$

وبما ان (U) دالة لدرجة الحرارة (T) فقط :

$$\therefore \frac{\partial U}{\partial V} = u \text{ و } \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

$$\therefore u = \frac{T}{3}\frac{\partial u}{\partial T} - \frac{1}{3} u$$

$$\therefore \frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T}$$

وبالتكامل نحصل على معادلة ستيفان ـ بولتزمان التالية : ـ

$$u = b T^4$$

كذلك نجد الاحداثيات الثرموداينميكية للغاز الفوتوني ، التالية : ـ

$$\therefore P = \frac{b}{3} T^4$$

$$U = Vu = Vb\,T^4$$

$$\therefore C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 4\,b\,VT^3$$

$$S = \int_0^T \frac{C_v\,dT}{T} = \frac{4}{3}\,b\,VT^3 \qquad \text{(الانتروبي)}$$

$$G = F + PV = 0\,,\ F = U - TS = -\frac{1}{3}\,b\,V\,T^4$$

حيث (G) تسمى دالة جبس (Gibbs Function) ,F دالـة هلمهولتـز (الطاقـة الحرة).

المثال (٤) : -

وعاء مقفل يحتوي على ماء بحالة متعادلـة مع بخاره بدرجـة ١٠٠ س°. وضغط جو واحد . فاذا علم ان الحرارة الكامنة للتبخر في هذه الدرجة تسـاوي ٢٢٥٠ جول/ غم وافترضنا خضوع بخار الماء لقانون الغاز المثالي ، فاحسب : -

(أ) الكثافة العددية لجزيئابت بخار الماء .

(ب) عـدد الجزيئـات المتبخـرة في وحـدة الزمـن من وحـدة المساحــة من سطحه .

(جـ) قارن بين الطاقة الحركية الانتقالية لجزيئة بخار الماء مع الطاقة اللازمة لتصعيدها .

الحل : -

$$P = nk\,T$$

(أ)

$T = 373\,k, k = 1.38 \quad 10^{-16}$ erg / k

$P = 1.03 \quad 10^{6}$ dyne / Cm^2

$$\therefore n = \frac{P}{kT} = 1.94 \quad 10^{19} \quad \text{Molecule} / Cm^3$$

$$S = \frac{1}{4} n\, C_{AV}$$

$$C_{AV} = (2.55 \frac{kT}{m})^{-\frac{1}{2}} \qquad mH_2O = \frac{18}{6.03 \times 10^{-23}} = 3 \times 10^{-23}\, gm$$

$$\therefore C_{AV} = 680 \text{ m / Sec}$$

$$\therefore S = \frac{1}{4} \times 1.94 \times 10^{19} \times 6.8 \quad 10^{4}$$

$$= 3.4 \quad 10^{23} \quad \text{molecules} / Cm^2 \text{ Sec}.$$

(جـ) الطاقة الحركية الانتقالية $KE = \frac{3}{2} kT = ٨ \times ١٠^{-١٤}$ ارك .

ولكن عدد جزيئات الماء في غرام منه $\frac{No}{18} = \frac{١}{٣} \times ١٠^{-٢٣}$ جزيئة / غم

والطاقة اللازمة لتصعيد جزيئة منه =

$$\frac{٢,٢٥ \times ١٠^{١٠} \text{ ارك}}{\frac{١}{٣} \times ١٠^{٢٣}}$$

$= ٦٧,٥ \times ١٠^{-١٤}$ ارك

لـذلك فان هذه الطاقـة تزيد بمقـدار ثمانية اضعـاف طاقتـه الحـركية الانتقالية !

المثال (٥) : -

برهن أن عدد الجزيئات التي مركبة سرعتها السينية المحصورة بين (صفر ، u) تساوي : N Erf (x) .

حيث :

$$E\nu f(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$$

$$x = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} u$$

وتسمى $E_{rf}(x)$ بدالة الخطأ (Error Function) او متكامل الاحتمالية . احسب عدد الجزيئات بمركبات سرعة سينية محصورة بينu, ∞ .

الحـل :

لو رجعنا الى المعادلة (١ ـ ٢١) ومن معرفة قيمة A والتي تساوي :

$$f(u) = Ae^{-mu^2/2kT} \quad , \quad \left(4\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}$$

فيكون عدد الجسيمات التي سرعتها بين $u, u+du$ تساوي :

$$\frac{dN(u)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mu^2/2KT} du$$

أو :

$$dN(u) = N\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} du$$

حيث :

$$dx = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} du \quad , \quad x = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} u$$

$$\therefore dN(u) = \frac{N}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} dx$$

$$\therefore \int_{N(o,u)}^{N(x)} dN(u) = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_o^x e^{-x^2} dx$$

$$\therefore N(o,u) = N\, erf(x) .$$

ولكن مجموع الجزيئات بالاتجاه السيني يحسب بتكامل المعادلة اعلاه من صفر، ∞ :

$$\int_{N(o)}^{N(\infty)} dN(u) = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} \, dx = N \, erf(\infty)$$

ولكن قيمة دالة الخطأ بين (صفر ،∞) هي نفسها تقريباً من صفر ، ٣ حيث تصبح قيمتها (راجع الجدول الملحق بالكتاب) تساوي $\frac{1}{2}$

$$N(0,\infty) = \frac{N}{2}$$

لذلك فان عدد الجزيئات في الاتجاه السيني والمحصورة سرعتها بين (u,∞) تساوي :

$$N(u.\infty) = N_4 \; O.\infty) - N(o,u)$$

$$N(u,\infty) = \frac{N}{2} - N \, erf(x) = N \left[\frac{1}{2} - erf(x)\right]$$

مثال (٦) : -

استخدم قانون ماكسويل لتوزيع السرع ، لاشتقاق قانون (ريجاردسون) للانبعاث الالكتروني الحراري .

الحل : -

لو كان لدينا سطح بعّاث للالكترونات مساحته (A) ودرجة حرارته (T) يعطي الكترونات بالاتجاه السيني ، فيكون عددها بين $u + du,u$ يساوي $dN(u)$.

حيث :

$$dN(u) = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\epsilon/kT}$$

ولكن كثافة التيار $dJ(u)$ الناتج من هذه الالكترونات يساوي : $\frac{e dN(u)}{A dt}$

وبما ان $N = nV$.

حيث Audt = V ,(n) الكثافة العددية الالكترونية، (e) شحنة الالكترون .
وبالتعويض عن (n) واجراء التكامل نحصل على :

$$Jsat = \int_{o}^{Jsat} d\,J(u) = \frac{en}{(2\pi mkT)^{1/2}} \int_{\epsilon o}^{\infty} e^{-\epsilon / KT} \, d\epsilon$$

لأن

$$\frac{d\epsilon}{m} = udu$$

$$\therefore Jsat = \frac{enk^{1/2} \; T^{\frac{1}{2}}}{(2\pi m)^{1/2}} e^{-\epsilon_o / KT}$$

حيث (ϵo) هي الطاقة اللازمة لتحرر الالكترون من معدنه (ويساوي $e\phi$)
حيث ϕ تسمى دالة الشغل . Jsat هو كثافة التيار المشبع .
لذلك تصبح معادلة ريجاردسون بالصيغة النهائية :

$$Jsat = AT^{1/2} e^{-e\phi / kT}$$

وبالطبع فان هذه المعادلة تقريبية لأن العلاقة تعتمد على T^2 وليست على $T^{1/2}$
لكون الألكترون لا يخضع لقانون ماكسويل ، بل لاحصاء (فيرمي ـ دايراك) .

(اسئلة الفصل الأول)

١ ـ عرف ما يلي معززاً جوابك بالرياضيات :
متوسط الانطلاق ، الانطلاق الأكثر احتمالاً ، جذر معدل مربع الأنطلاق .

٢ ـ ما مقدار الحرارة النوعية المولية للجوامد حسب النظرية الحركية للغازات ؟

(الجواب : 3R)

٣ ـ ما هي عيوب النظرية الحركية للغازات ، عدد الظواهر التي فشلت في تفسيرها .

٤ ـ كم وحدة حركة حرة للجزيئات التالية مستعيناً بالجدول (١ ـ ١) ؟
(أ) جزيئة بخار الماء . (ب) الأمونيا .

٥ ـ احسب : CRMS , CAV للتوزيع التالي لستة جسيمات :

N	1	2	2	1
(m / sec) C	5	7	15	20

(الجواب : ١١,٥م/ثا ، ١٢,٧م/ثا)

٦ ـ ما الفرق بين الشغل والطاقة الحرارية حسب مفهوم النظرية الحركية للغازات ؟
وهل صحيح القول أن درجة حرارة جزيئة الهواء تساوي ٣٠٠ ك ؟

٧ ـ ما طول ضلع مكعب يحتوي على عدد من الجزيئات تساوي نفوس الوطن العربي (١٥٠ مليون) في الظروف القياسية ؟

٨ ـ احسب عدد الجزيئات في وحدة الحجوم لغاز مثالي بدرجة ٣٠٠ ك وضغط ١ ك ملم زئبق (ملي توريشللي) : الجواب : ٣,٢ × ١٠^{٩} جزيئة / سم^{٣}

٩ ـ
(أ) احسب CRMS لجزيئة الهيليوم بدرجة ٣٠٠ ك .
(ب) في اية درجة حرارة تتساوى مع CRMS لجزيئة الأوكسجين ؟
(جـ) ما هو فرق الجهد اللازم لتعجيل ذرة اوكسجين أحادية التأين لتمتلك نفس السرعة هذه ؟
(الجواب : ١٣٦٠م/ثا ، ٢٤٠٠ ك ، ٠,٣١ فولت)

١٠ ـ مكعب طول ضلعه ١٠ سم يحتوي ٣ × ١٠^{٢٢} جزيئة اوكسجين بدرجة ٣٠٠ ك . احسب : ـ
(أ) معدل عدد الاصطدامات لوحدة المساحة في الثانية (السيل) على جداره .
(ب) ضغط الغاز
(الجواب : ٣,٣٦ × ١٠^{٢٣} $\frac{\text{تصادم}}{\text{سم}^{٢}\ \text{ثا}}$ ، ١,٢٢ × ١٠$^{-٣}$ جو .

١١ - برهن ان الطاقة الحركية الأكثر احتمالاً ϵ_m تساوي نصف الطاقة الحركية للجزيئة التي تسير بالانطلاق Cm في توزيع ماكسويل .

١٢ - برهن ان معدل مقلوب الانطلاق $\left(\frac{1}{C_{AV}}\right)$ يساوي $(2m / \pi KT)^{½}$ لتوزيع ماكسويل .

١٣ - احسب كسر الجزيئات $\frac{dN}{N}$ لغاز انطلاقه السيني (u) محصور بين $1.01\ Cm, Cm$.

الجواب : (٢و٠٨ × ١٠$^{-٣}$)

١٤ - غاز مثالي آحادي الذرة يتمدد اديباتيكياً ، برهن أن : -

$PV^{5/3} = Constant,\ P \alpha C^5_{RMS}$

١٥ - احسب مجموع الطاقة الحركية ، C_{AV} لعشرة التار من غاز الهيليوم تحت ضغط ١٠^{٥} نيوتن/م^{٢} .

(الجواب : ١,٥ كيلو جول ، ١,٣٦ كيلومتر/ثا)

١٦ - برهن ان عدد الجزيئات التي تصطدم على وحدة المساحة في وحدة الزمن (السيل الجزيئي) بمركبة سرعة عامودية على السطح أكبر من (C) يساوي :

$$\frac{n\ Cm}{2\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \qquad C = X\ Cm \qquad \text{حيث :}$$

١٧ - كرة مجوفة نصف قطرها ١٠ سم بدرجة ٢٧ س° ما عدا سم^{٢} واحد منها بقي مبرداً ، تحتوي الكرة على بخار الماء تحت ضغط 1 و.ملم زئبق . فاذا فرضنا بأن كل جزيئة بخار تصطدم بالسطح البارد تتكثف ، فما الزمن اللازم ليصبح الضغط ١٠$^{-٦}$ ملم زئبق ؟

(الجواب : ٣,٢٦ ثانية)

١٨ - وعاء رقيق الجدار حجمه V يحتوي على (N) جزيئة فيه ثقب صغير مساحته (A) يتسرب منه الغاز الى الخارج ولا يعود اليه ، فما الزمن اللازم لكي

يتفرغ نصف عدد جزيئاته ؟

(الجواب : $t = (4V/AC_{Av} Ln\,2$)

١٩ ـ وعاء حجمه ٢ لتر ضغط الهواء فيه ملي توريشللي واحد ، فيه ثقب مساحته ١٠ – ١٠ سم ٢ يتسرب اليه الهواء من الخارج بضغط جوي واحد .

احسب :

(أ) عدد الجزيئات المتسربة الى الوعاء في ساعة واحدة .

(ب) ما مقدار زيادة الضغط بعد ساعة من الزمن .

(جـ) برهن ان الجزيئات المتسربة الى الخارج مهملة .

الجواب : ١٠^١٧ جزيئة ، ١,٦ ملي توريشللي

٢٠ ـ مفاعل نووي فيه فتحة في جداره تتسرب منها نيوترونات حرارية بدرجة ٣٠٠ ك سيلها ٤ × ١٠^١٦ نيوترون/م٢ ثا. فما الكثافة العددية لها ، وما الضغط الذي تولده على قرض انها غاز مثالي ؟

(الجواب : ٦,٣٤ × ١٠^١٣ نيوترون/م٣، ٢,٦٣ × ١٠^-٧ نيوتن/م٢)

٢٢ ـ يحتوي الفرن في الشكل (١ ـ ١٣) على البزموث (وزنه الذري ٢٠٩) بدرجة ٨٣٠ ك . وكان قطر الاسطوانة ١٠ سم وتدور بمعدل ٦٠٠٠ دورة/دقيقة . جد المسافة بين جزيئات Bi_1, Bi_2 على اللوح الزجاجي (GG') على فرض ان الجزيئات تسير بسرعة C_{RMS} الخاصة بها .

الجواب : (٣,٦ ملم) .

٢٣ ـ ان خطوط الطيف لها عرض محدود بتأثير ظاهرة (دوبلر) لذرات الغاز المتوهج المتحركة باتجاه خط النظر . برهن أن شدة الضوء I تتوزع على طرفي مركز الخط تبعاً للعلاقة :

$$I = I_o e - (m X^2 C^2 / 2KT)$$

حيث I_o شدة الضوء في مركز الخط ، (X) البعد عنه مقدراً بوحدات الطول الموجي ، C سرعة الضوء .

٢٤ - برهن ان الضغط والكثافة تتغيران مع الارتفاع للجو الأرضي على فرض ثبوت درجة حرارته (T) تبعاً للعلاقة :

$$P = Pa\, e^{-(mgZ/kT)}$$

$$\ln n_2 - \ln n_1 = \frac{mg}{kT}(Z_2 - Z_1)$$

حيث n الكثافة العددية للجزيئات على ارتفاع Z .

٢٥ - برهن : $(C^2)_{AV} - C^2_{AV} > 0$. ويلعب هذا المقدار دوراً مهماً في نظرية التراوح(Fluctuations) .

٢٦ - (أ) إحسب بالتقريب كسر الجزيئات لغاز له سرع ضمن الزوايا θ المحصورة بين ٢٩٫٥ و٣٠٫٥ ° ، ϕ المحصورة بين ٤٤٫٥ ° ، ٤٥٫٥ ° .

(ب) الكسر العددي بغض النظر عن قيمة Θ وللزاوية ϕ المحصورة بين ٢٩٫٥ ° ، ٣٠٫٥ ° .

الجواب : ١٫٧ × ١٠ - ٥

٧٫٢ × ١٠ - ٣

٢٧) - مجموعة جزيئات (N) تتوزع دالتها بالصيغة $dN_c = kc\, dc$ بحيث $c_0 > c > 0$. $dN_c = 0$ عند $c > c_0$ ،

ارسم منحني التوزيع وجد C_{AV} ، C_{RMS} .

الجواب : خط مستقيم : $\frac{2}{3} C_0$ ، $0.0707\, C_0$

(الفصل الثاني)

« ظواهر النقل في الغازات »

(٢ ـ ١) ـ تأثير حجوم الجزيئات والقوى الجزيئية على تصرف الغاز الحقيقي (معادلة فان ديرفال) .

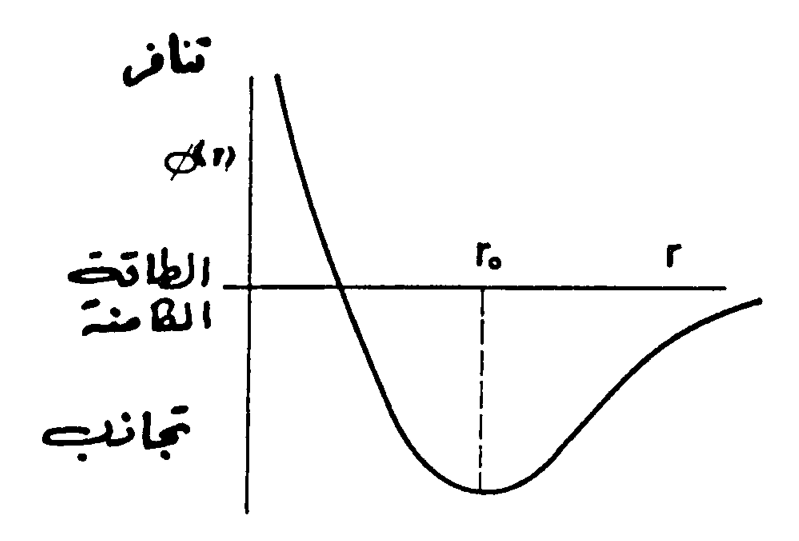
لقد افترضنا في الفصل الأول بأن جزيئات الغاز نقاط هندسية ومستقلة عن بعضها البعض ؛ أي أن حجمها والقوى بينها مهملة ، ولكن الغازات الحقيقية لا تتفق وهذه الفرضيات ولا سيما في الضغوط العالية او درجات الحرارة الواطئة حيث أن للجزيئات حجوم تؤثر على بعضها البعض بقوى معقدة بسبب التركيب المعقد للذرة والجزيئية . فعندما تكون الجزيئيات متباعدة تتجاذب مع بعضها بقوى (فان ديرفال) . وهي تتناقص سريعاً مع زيادة المسافة ، وتزداد مع الاقتراب حتى تبلغ ذروتها على بعد (r_o) يسمى (بُعد الاتزان) ، ثم تبدأ قوى التجاذب تتضائل مع نقصان المسافة بينها بسبب قوى التنافر بينها ، بتأثير السحب الالكترونية لذرات كل منها ، فتتحول القوة بينها الى تنافر ، لذلك فان الجزيئات تمتلك طاقة كامنة بسبب القوى المتبادلة بين الجزيئات ، ويمكن تمثيل هذا التصرف بين جزيئتين بالمخطط ـ (٢ ـ ١) . لذلك تصبح الطاقة الداخلية للغاز الحقيقي بعضها حركية انتقالية والبعض الآخر طاقة كامنة عندئذٍ يجب استبدال معادلة الغاز المثالي : ـ

$$p = \frac{N}{V} kT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (1 - <)$$

بالمعادلة : ـ

$$p = \frac{N}{V} k\,T + \phi(r) \quad \ldots\ldots\ldots \qquad (< - <)$$

حيث ϕ(r) كمية تتناسب مع الطاقة الكامنة للغاز بسبب القوى الجزيئية بين جزيئاته . ونلاحظ ان ϕ(r) تكون سالبة وأقل من الصفر (تجاذب) في ظروف الغاز العادية ، حيث تهيمن حالة التجاذب بينها بسبب سرعها المعتدلة و ϕ(r) تصبح موجبة عندما تكون السرع عالية .



الشكل (٢ - ١) - توزيع الجهد بين الذرات كدالة للمسافة (r) بينهما .

فلو فرضنا الدالة ψ(r) تمثل الطاقة الكامنة لجزيئة واحدة (او آيون) ، فاننا نتوقع ان تكون :

$$\phi(r) = An\,\psi(r)$$

حيث A ثابت ، (n) الكثافة العددية للغاز . وان مضاعفة (n) يؤدي الى مضاعفة التصادم الجزيئي - كما سنرى في الفقرة القادمة - وهذا يؤدي الى مضاعفة (ψ) أيضاً ، لذلك فانه في حالة التجاذب بين الجزيئات ، تكون الدالة ϕ (r) سالبة ونحصل :

$$\phi = -a'n^2$$

$$\therefore p = nkT - a'n^2$$

$$= \frac{N}{V}(kT - \frac{a'}{v})$$

حيث $v = V / N$ (حجم الحيز لجزيئة واحدة)

$$\left(P + \frac{a^1}{v^2}\right)v = kT \qquad \ldots\ldots\ldots (٢ - ٣)$$

لذلك فالحد $\frac{a^1}{V^2}$ يمثل التصحيح لمعادلة الغاز بتأثير القوى الجزيئية . ولغرض التصحيح لحجم الجزيئات ، نفترض أنها كرات صلبة قطرها (d) . لذلك فان أقرب مسافة ممكنة بينها هي (d) ويكون حجم الحيز الغير متيسر للجزيئتين تساوي $\frac{4\pi d^3}{3}$ ، فان كان لدينا (N) جزيئة يكون الحجم الغير متيسر (Unavailable volume) له يساوي $\frac{4\pi d^3}{3} \cdot \frac{N}{2}$. اما اذا كان لدينا مول من الغاز ، فان هذا الحجم يساوي $\frac{2\pi No d^3}{3}$ ونرمز له بالرمز (b) . حيث No عدد أفوكادرو .

أما الحجم الفعلي الذي تشغله الجزيئات للمول الواحد ، فهو :

$$V_o = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 No$$

لذلك فان $b = 4\,V_o$

وعليه فان المعادلة (٢ - ٣) المصححة لحجم الجزيئات تصبح : -

$$\left[P + \frac{d'}{(V - b')^2}\right]\left[V - b'\right] = kT$$

حيث $b' = \frac{b}{No}$ وهو التصحيح لجزئية واحدة ، ونظراً لصغر الحد $\frac{a'}{(v - b')^2}$ زائد مقارنة بالحد (p) فيكون تقريب $\frac{a'}{(V - b')^2}$ بالمقدار $\frac{a'}{V^2}$ ولا سيما وان (V) أكبر بكثير من (b') . لذلك فان المعادلة الأخيرة ، تحور بدلالة الحجم المولي (V) لتصبح : -

$$\left(P + \frac{a^1\ No^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{No} - \frac{b}{No}\right) = kT = \frac{R}{No}T$$

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (٢ - ٤)$$

حيث $(a) = a' No^2$ وتسمى (٢ - ٤) بمعادلة (فان ديرفال) نسبة الى العالم الهولندي الذي وضعها عام ١٨٧٣ . ولقد استخدمها الطالب كثيراً على الغازات الحقيقية في موضوع الثرموداينميكس لبساطتها النسبية .

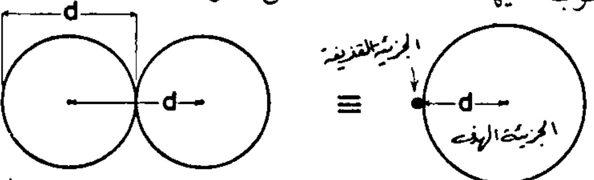
(٢ - ٢) - التصادم الجزيئي ومتوسط المسار الحر : -

(Molecular collision and the mean free path)

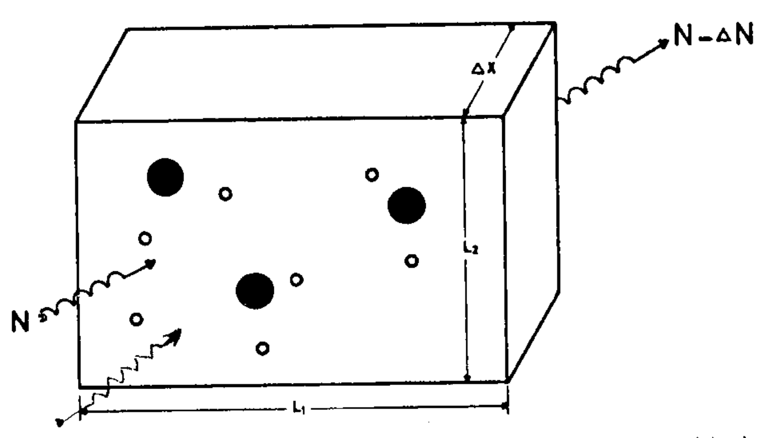
لو كانت الجزيئات نقاط هندسية تنعدم بينها القوى ، لاستحال التصادم بينها وانتشر الغاز سريعاً وبصورة آنية حال تحرره من الحيز الذي يشغله . ولكن التجربة تثبت عكس ذلك ، لأن جزيئات الغاز (العطور مثلاً) تأخذ وقتاً لوصولها الينا من المصدر ، مما يدل على انها تتصادم عشوائياً وبمسار متعرج ، وتسمى هذه الظاهرة بالانتشار (Diffusion) .

ولغرض دراسة الانتشار في الغاز نفترض ان جزيئاته كرات صلبة قطرها(d) تتصادم مع بعضها متى ما كانت المسافة بين جزيئتين (d) ويمكن ان نفترض العملية تكافىء تصادم جزيئة كبيرة ساكنة نصف قطرها (d) ، تسمى الجزيئة الهدف والأخرى تتقلص الى حجم النقطة وسريعة ، تسمى الجزيئة القذيفة (المخطط ٢ - ٢). فيتم التصادم بينهما متى كانت المسافة بين مركزيهما (d) سواء كانت الجزيئتان متساويتين أم لا .

ولنفرض أننا اخذنا طبقة رقيقة من جزيئات غاز الهدف سمكها (dx) وابعادها L_1, L_2 ثم نصوب عليها اعداداً هائلة (N) من الجزيئات النقطية (المخطط ٢ - ٣) .



المخطط (٢ - ٢) - التصادم بين جزيئتين متساويتين ، يعادل التصادم بين جزيئة نقطية واخرى قطرها ضعف قطر الجزيئة .



المخطط (٢ ـ ٣) طبقة رقيقة من الجزيئات الهدف تتعرض للجزيئات القذائف

فلو فرضنا ان سمك الطبقة من الغاز الهدف قليل بحيث لا تختبىء الجزيئات الهدف وراء بعضها البعض ، فان أغلب القذائف الجزيئية سوف لا تصطدم مع الهدف ، ولكن كمية منها (-dN) سوف تصطدم بالهدف حيث :

$$-\frac{dN}{N} = \frac{\text{مساحة الهدف}}{\text{المساحة الكلية}} = \frac{n\,\sigma\,L_1\,L_2\,dx}{L_1\quad L_2}$$

$$\therefore \frac{dN}{N} = -\,n\,\sigma\,dx \qquad \text{...........} \quad (٢ - ٥)$$

وتسمى النسبة $\frac{dN}{N}$ احتمالية التصادم (Collision Probability) والكمية

$\sigma = \pi d^2$ بمقطع التصادم المجهري (لجزيئين) $n\sigma$ مقطع التصادم المنظور (Macroscopic Collision Cross Section) ، (n) الكثافة العددية الجزيئية ، لذلك فان حزمة من الجزيئات الساقطة وعددها N سوف تفقد dN بالتصادم عند اختراقها سمك (dX) من الغاز .

أي أن الجزيئات القذائف سينقص عددها بمقدار dN وبصورة متصلة (لوفرة العدد N).

$$\therefore dN = -N\,n\,\sigma\,dx$$

وبتكاملها من $x = o$ عند $N = No$ نحصل :

$$N = No\, EXP - (n\, \sigma x) \qquad \ldots\ldots (٢ - ٦)$$

وتسمى هذه العلاقة معادلة النجاة Survival Equation وهي تعبـر عن عدد الجزيئات التي تعبر سمكاً من الغاز قدره (X) بدون تصادم أي أن (N) تمثـل عدد المسارات الحرة (Free paths) أيضاً ، لأن كل جزيئة منها لم تعاني اصطداماً مع جزيئة الهدف . وبتفاضل (٢ - ٦) نحصل على (dN) والذي يمثل عدد المسارات الحرة المحصورة بين (X),(X + dX) ، لذلك فالقيمة العددية الى (dN) تساوي : -

$$dN = No\, n\, \sigma\, EXP - (n\, \sigma x)\, dx \qquad \ldots\ldots (٢ - ٧)$$

أما الاشارة السالبة في المعادلة الأخـيرة فتشـير الى نقصـانْ عدد الجزيئـات الساقطة بسبب التصادم .

ولحساب متوسط المسار الحر (Mean Free Path)L للجزيئة والذي يمثل متوسط المسافة الحرة التي تقطعها الجزيئة بين تصادمين متتاليتين ، نكامل المعادلة التالية : -

$$L = \frac{1}{No} \int_{o}^{\infty} x\, dN(x)$$

$$L = n\, \sigma \int_{o}^{\infty} x\, e^{-n \sigma x}\, dx = \frac{1}{n\sigma} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (٢ - ٨)$$

كذلك :

$$\therefore L = \frac{1}{n\sigma} = \frac{kT}{P\sigma}$$

لأن

$$P = nkT$$

لذلك فان متوسط المسار الحر تحت الشروط اعلاه ، لا يعتمد على انطلاق الجزيئات بل على درجة الحرارة T والضغط P بسبب المسار المتعرج للجزيئة عنـد تصادمها ، مما يعرقل انتقالها بعيداً من نقطة الأصل . ويمكن توضيح ذلك بتصورنا

صياداً يرمي بسيل من الرصاصات عشوائياً خلال غابة كثيفة الأشجار . فبالرغم من عمله العشوائي ، فانه سوف يصيب بعضها ، ولا سيما الغليضة منها . وأن بعض الاطلاقات تخترق الغابة اكثر من غيرها . وأن متوسط المسافة المقطوعة ، تعتمد على كثافة الأشجار (n) بصورة عكسية وعلى كبر مقطع الساق (σ) .

كذلك من المفيد ان تحسب عدد التصادمات في الثانية (z) بين جزيئات الغاز ، ففي فترة (dt) تقطع الجزيئة مسافة $C_{AV}.dt$ ويكون عدد التصادمات خلال هذه الفترة : $\frac{C_{AV}.dt}{L}$

$$\therefore Z = \frac{C_{AV}}{L} = C_{AV}.n.\sigma \qquad \ldots\ldots (٢ - ٩)$$

حيث C_{AV} هو متوسط الانطلاق للجزيئات .

ولكن $C_{AV} = \left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{1/2} , \quad n = \frac{P}{KT}$

لذلك فان (L) يتناسب طردياً مع (T) وعكسياً مع p (المعادلة ٢ ـ ٨) .

أما (Z) فانها تتناسب مع P وعكسياً مع $\sqrt{T}$.

ولنأخذ فكرة عن قيمة هذه المقادير ، نأخذ قطر الجزيئي ٢ × ١٠^-١٠^م والكثافة العددية للجزيئات في الظروف القياسية تقارب ٣ × ١٠^٢٥^ جزيئة/ م^٣^.

وان معدل سرعة الجزيئي بحدود ٤٥٠م/ث فتكون قيمة L = ٢,٥ × ١٠^-٧^م ، Z تقارب ١,٨ × ١٠^١٠^ اصطدام/ ثانية .

أي أن (L) اقصر من طول موجة الضوء ! ولكنه يفوق المسافة بين الجزيئات (تقارب ٣ × ١٠^-٩^م) !

ولقد عولجت مسألة حساب متوسط المسار الحر من قبل عدد من الباحثين ، لأن الجزيئات المتصادمة تتحرك ، وان سرعتها تخضع لتوزيع ماكسويل . فلقد برهن العالم (جيمس جينز) بأن (L) تحت ظروف أكثر واقعية يعبر عنها بالعلاقة :

$$L = \frac{1.319}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{n\sigma} = \frac{0.93}{n\sigma} \qquad \text{........ (٢ - ١٠)}$$

وهناك حالات مهمة من التصادم في الفيزياء مثل تصادم الالكترونات بجزيئات الغاز . فيمكن اعتبار الالكترونات جسيمات نقطية سريعة الحركة والجزيئات جسيمات كبيرة بطيئة الحركة النسبية (جزيئات الهدف)، فيكون مقطع التصادم : $\sigma_{e\to} = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \frac{\sigma}{4}$

وعليه يكون متوسط المسار الحر للالكترون (Le) يعبر عنه :

$$\therefore L_e = \frac{4}{\sigma n} \qquad \text{......... (٢ - ١١)}$$

أما متوسط زمن المسار الحر (τ) فيساوي $\frac{1}{Z}$

(٢ - ٣) نظرية درود للتوصيل الكهربائي (Drude Theory)

لقد استخدم العالم درود (١٩٠٠) نتائج النظرية الحركية للغازات ، لوضع تفسير لظاهرة التوصيل الكهربائي للمعادن . على فرض ان الالكترونات الحرة في الموصل تتصرف مثل الغاز المثالي . فاذا سلط مجال كهربائي (E) على الموصل فان الالكترونات تكتسب تعجيلاً قدره (a) طبقاً للمعادلة :

$$a = \frac{E.e}{m_e}$$

(m_e كتلة الالكترون)

(e شحنة الالكترون)

وسوف يكون متوسط سرعته Cd بين تصادمين متتاليين : $= \frac{a\tau}{2}$

وتسمى Cd سرعة الانحراف (Drift velocity) .

حيث :

$$C_d = \frac{a\tau}{2} = \frac{E \cdot e \cdot L_e}{2m_e C_{Av}}$$

وهذه السرعة أقل بكثير من السرعة العشوائية للألكترون . ولكن كثافة

التيار الكهربائي :

$$J = \frac{i}{A} = n_e\, e\ C_d$$

$$\therefore\ J = \left(\frac{n_e\ e^2\ L_e}{2\, m_e\, C_{Av}}\right) E$$

ولكن معامل المقاومة الكهربائية (ρ) يساوي $\frac{E}{J}$

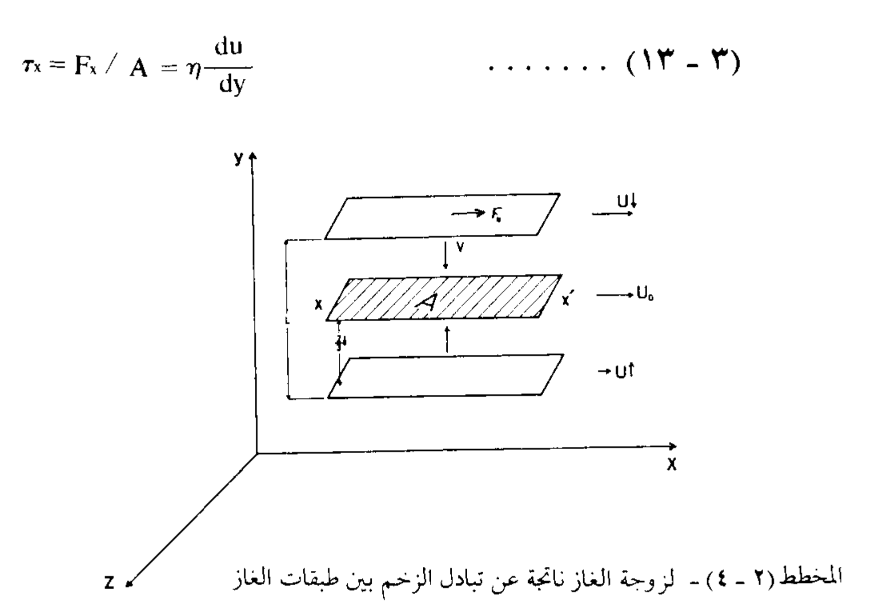
$$\therefore\ \rho = \frac{2m_e\ C_{Av}}{n_e\,.\,e^2\,.\,L_e} = \frac{1}{2}\ \frac{m_e\ C_{Av}\ \sigma}{e^2} \qquad (٣ ـ ١٢)$$

لذلك فان (σ) تتناسب طردياً مع $\sqrt{T}$. ولكن التجربة تشير ان (ρ) تتناسب مع (T) تقريباً ، لذلك فان نظرية درود تقريبية كما هو متوقع لأن الألكترون لا يتصرف مثل الجزيئة الغازية كما سنرى في الفصل الرابع .

(٢ ـ ٤) ـ معامل اللزوجة للغاز :

قد يتعجب المرء لأول وهلة ، كيف يمكن للغاز ، ذلك النظام المتباعد الجزيئات المرنة ، ان يمتلك خاصية اللزوجة او الأحتكاك الداخلي ، ولكنه من المعروف ان كل غاز حقيقي يمتلك لزوجة . ولكنها تزداد مع زيادة درجة الحرارة على عكس السوائل ، أي ان مصدر اللزوجة في الغازات هو ليس قوي التماسك بين جزيئاته كما هو معروف في السوائل ، بل مصدره تبادل الزخم بين طبقات الغاز بسبب الحركة العشوائية لجزيئاته ، فالمخطط (٢ ـ ٤) يمثل جزءاً من صفيحتين كبيرتين في غاز ما المسافة بينهما (D) ، فبسبب لزوجة الغاز فاننا نحتاج الى تسليط قوة مماسة (Fx) على الصفيحة العليا لجرها الى اليمين بسرعة ثابتة (U) بالنسبة للصفيحة السفلى الساكنة (والتي تتطلب الى قوة مساوية ومعاكسة لابقائها واقفة) . فاذا فرضنا ان الغاز ينساب نحو اليمين بانطلاق (U) فان انطلاقه يزداد كلما ابتعدنا عن السطح الأسفل الساكن (القاع) ، ولو فرضنا ان الزيادة في السرعة خطية مع البعد (y) عن سطح الجدار ، فان اجهاد القص (Shearing Stress) يتناسب مع انحدار السرعة $\frac{du}{dy}$. أي أن : ـ

$$\tau_x = F_x / A = \eta \frac{du}{dy} \qquad \ldots\ldots\ldots (١٣ - ٣)$$



المخطط (٢ - ٤) - لزوجة الغاز ناتجة عن تبادل الزخم بين طبقات الغاز

حيث (A) مساحة الصفيحة (طبقة المائع) التي تؤثر عليها القوة المماسة F_x . وتسمى (η) معامل اللزوجة . ووحداته نيوتن . ثا/م^2 او داين ثا/سم^2 (ويسمى البوازPoise) .

فاذا علمنا ان انطلاق جزيئة الغاز (C) العشوائي عالياً مقارنة مع انطلاق جريان الغاز (U) فان جزيئات الغاز تمتلك مركبات انطلاق (V) عمودية على اتجاه الجريان . وهذه الجزيئات التي تصل من السطح العلوي تنقل زخماً عند عبورها السطح الوسطي(XX') ، اما الجزيئات التي تعبر السطح من الأسفل ، فانها تصله بزخم أقل من زخم الجزيئات عند هذا المستوى (على فرض ان سرعة الجريان تزداد نحو الأعلى) . . . ومن المفيد ان نشتق قيمة متوسط الارتفاع $\bar{y}$ عن السطح X'X عندما حصل للجزيئات آخر عملية تصادم قبل عبورها له ، وسوف نستخدم العلاقة (راجع الفصل الأول) (١ - ١٦) بعد تكاملها بدلالة ϕ من صفر الى 2π والمعادلة (١ - ١٧) :

$$\therefore dS_\Theta = \tfrac{1}{2} C_{Av}\, n \sin\Theta \cos\Theta\, d\Theta$$

ولكن : $S = \tfrac{1}{4} n C_{AV}$

$$\therefore \bar{y} = \frac{1}{S} \int_0^{\pi/2} \frac{y\, dS_\Theta}{S} = \text{——} \qquad \ldots\ldots\ldots (١٤ - ٢)$$

أي أن الجزيئات التي تعبر السطح الوسطي XX' من الأسفل الى الأعلى او بالعكس ، قد عانت آخر تصادم لها على ارتفاع $\frac{2L}{3}$ حيث (L) هو متوسط المسار الحر ، لذلك فاذا كانت سرعة جريان المائع عند $X' X$ تساوي (U_0) فان سرعة جريان الجزيئات فوق وعلى ارتفاع $\frac{2L}{3}$ تساوي U_1 حيث :

$$U_1 = Uo + \frac{2L}{3} \cdot \frac{dU}{dy}$$

وان سرعة جريان الجزيئات اسفل $x'x$ وعلى بعد $\frac{2L}{3}$ تساوي (U_2) حيث :

$$U_2 = U_0 - \frac{2L}{3} \frac{dU}{dy}$$

لذلك فان زخم الجزيئة التي تعبر السطح $x'x$ من ارتفاع $\frac{2L}{3}$ تحمل زخماً قدره (mU) ، وبذلك يكون زخم الجزيئات التي تعبر السطح xx' من الأعلى في وحدة الزمن خلال وحدة المساحة فيه تساوي : -

$$S.m.(Uo + \frac{2L}{3} \frac{dU}{dy})$$

والزخم الذي يصله من الأسفل لوحدة المساحة في الثانية : -

$$S.m(Uo - \frac{2L}{3} \frac{dU}{dy})$$

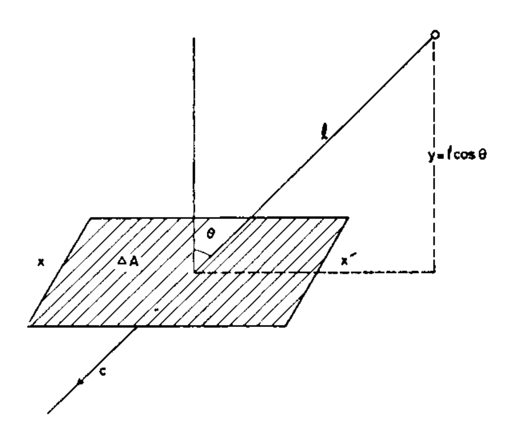
حيث $S = \frac{1}{4} nCAV$

لذلك فان محصلة الزخم الذي يصل السطح $x'x$ في الثانية لوحدة المساحة فيه تساوي :

$$Sm \frac{4L}{3} \frac{dU}{dy}$$

وهذه الكمية تساوي القوة $\frac{Fx}{A}$ حسب قانون نيوتن الثاني : -

$$\therefore \frac{F_x}{A} = \frac{4L}{3} mS \cdot \frac{dU}{dy}$$



المخطط (٢ ـ ٥)
الجزيئة بدأت من مسافة تساوي متوسط المسار الحر (l) قبل عبورها السطح

وبمقارنتها مع المعادلة (٢ ـ ١٣) نحصل :

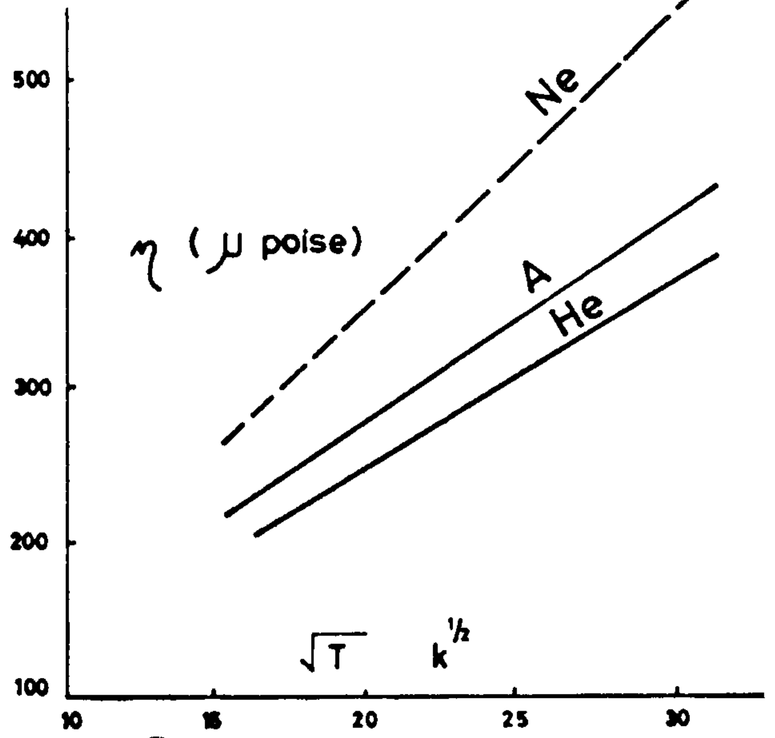
$$\eta = \frac{4}{3} LmS = \frac{Lm\, nC_{AV}}{3} = \frac{1}{3} \frac{mC_{AV}}{\sigma} \quad \ldots\ldots (٢ ـ ١٥)$$

وتشير الحسابات الأكثر دقة بأن :

$$\eta = \frac{mC_{AV}}{2\sqrt{2}\,\sigma} = \frac{0.354 C_{AV}}{\sigma} \cdot m$$

وفي جميع هذه الحالات نلاحظ أن η تتغيّر مع $\sqrt{T}$. ولقد اثبتت التجارب على الغازات A,Ne,He بأنها تتفق مع النظرية مع زيادة أكبر بقليل لقيمة η في درجات الحرارة العالية (الشكل ٢ ـ ٦) بسبب كون الجزيئات لينة تشبه كرة التنس حيث يصغر σ مع التصادمات القوية . كذلك فان η لا تعتمد على الضغط ، ما عدا حالة الضغوط الواطئة ، حيث يصبح (L) يقارب أبعاد الجهاز ، فيندر التصادم حينئذ .

وتستخدم خاصية تغيّر اللزوجة مع الضغط الواطىء لقياس ضغط الغاز(P) باستخدام مضغاط ذو شعرة الكوارتز المتذبذبة (المخطط ٢ ـ ٧) .



المخطط (٢ ـ ٦) ـ تكاد لزوجة الغازات الأحادية الذرة تتغير خطياً مع $\sqrt{T}$

فاذا ازيحت الشعرة بواسطة مغناطيس خارجي يؤثر على ابرة معلقة بالشعرة وتركت تهتز لوحدها ، فان الذبذبة تتلاشى بصورة أسسية ، فاذا قيست سعتين متتاليتين A_2, A_1 لفترة نصف ذبذبة (t) فان :

$$\text{Ln}\left(\frac{A_1}{A_2}\right) = a + b P \sqrt{M} \qquad \ldots\ldots (٢ - ١٦)$$

وتسمى الكمية $\text{Ln}\left(\frac{A_1}{A_2}\right)$ بالنقيصة اللوغارتمية (Logarithmic Decrement), b, a ثابتان ، M الوزن الجزيئي للغاز الذي ضغطه الواطي (P) .

ويمكن وضع المعادلة (٢ ـ ١٦) بدلالة نصف مدة الذبذبة (t) :

$$P \sqrt{M} = \frac{A}{t} - B \qquad \ldots\ldots (٢ - ١٧)$$

ولقد حُسِبَ قطُر الجزيئة لبعض الغازات من قياس (η) في درجة ١٥ س° وضغط جو واحد (الجدول ٢ ـ ١) .

الغاز	He	Ne	H_2	N_2	O_2	Co_2	NH_3
η × ١٠-٥ ن ث/م٢	١٩,٤	٣١	٨,٧١	١٧,٣	٢٠	١٤,٥	٩,٧
d × ١٠-١٠م	٢,١٨	٢,٦	٢,٧٤	٣,٧٦	٣,٦	٤,٦	٤,٤٤
L × ١٠-٨م	١٨,٦	١٣,٢	١١,٨	٦,٢٨	٦,٧٩	٤,١٩	٥,١٦

الجدول (٢ - ١) - اقطار بعض الجزيئات محسوبة بدرجة ١٥ س° وضغط جو واحد .

(٢ - ٥) التوصيل الحراري للغاز : Thermal conductivity

يمكن معالجة التوصيل الحراري في الغاز بنفس الأسلوب الذي عاملنا به اللزوجة مع استبدال تبادل الزخم بتبادل الطاقة الحركية للجزيئات وانحدار السرعة بالانحدار الحراري . ولا شك أن الطالب قد درس في موضوع الحرارة أن التيار الحراري (H) لوحدة المقطع (dQ/ Adt) المنتقل خلال وسط معامل توصيل الحراري (K) وانحداره الحراري dT/ dy يساوي .

$$H = - K \frac{dT}{dy} \qquad \ldots.(٣ - ١٨)$$

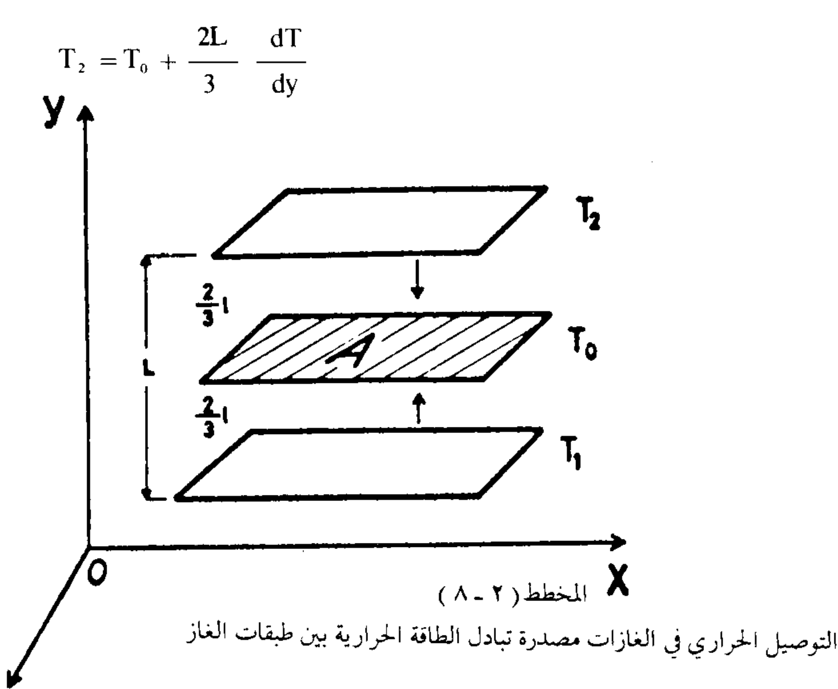
والاشارة السالبة تدل ان (H) يتجه نحو درجة الحرارة الواطئة ($\frac{dT}{dy}$ سالب) .

المخطط (٢ - ٧) - مضغاط الكوارتز لقياس الضغوط الواطئة

ففي المخطط (٢ ـ ٨) لو فرضنا ان T تزداد خطياً مع (y) فان

$$T_1 = T_0 - \frac{2L}{3} \frac{dT}{dy}$$

$$T_2 = T_0 + \frac{2L}{3} \frac{dT}{dy}$$



المخطط (٢ ـ ٨)

التوصيل الحراري في الغازات مصدرة تبادل الطاقة الحرارية بين طبقات الغاز

حيث T_0 هي درجة حرارة الغاز في المستوى الوسطي . ولكن طاقة الجزيئة الواحدة تساوي $fkT/_2$ لذلك فان الطاقة المنقولة في الثانية من السطح العلوي نحو وحدة المساحة للسطح الوسطي تساوي ($\frac{fkT_2}{2}$ S) والطاقة الثانية التي تنقلها الجزيئة القادمة من السطح الأسفل خلال وحدة المساحة من السطح الوسطي تساوي :

$$(Sf \frac{kT_1}{2})$$

حيث :

$$S = \frac{1}{4} nC_{AV}$$

$$\therefore H = -\frac{Skf}{2}(T_2 - T_1)$$

$$H = -\frac{2S\,K\,fL}{3}\;\frac{dT}{dy}$$

$$\therefore K = \frac{2Sk\,fL}{3} = \frac{1}{6}nkfLC_{AV} = \frac{fkC_{AV}}{6\sigma} \quad \ldots\ldots (١٩ - ٣)$$

لذلك فان (K) تتناسب مع $\sqrt{T}$ ولا تعتمد على الضغط او الكثافة الغازية، أي ان K / η لا تعتمد على (T) بل تساوي $\frac{Cv}{M}$ حسب هذه النظرية .

وبعبارة اخرى تكون ($\frac{KM}{\eta Cv} = 1$) ولكن التجربة تعطي قيماً تتراوح بين ١,٤ الى ٢,٥ لأغلب الغازات . وهذا الشذوذ يشير الى ان الجزيئات ليست كرات صلدة ، بل لينة تشبه كرة التنس . والجدول (٢ - ٢) يعطي قيمة (K) لبعض الغازات بدرجة الصفر س° .

(٢ - ٦) الانتشار (Diffusion) : -

لو وضع غازان (A,B) في وعاء يفصلهما حاجز رقيق وكانا بنفس درجة الحرارة والضغط ، ثم رفعنا الحاجز ، لوجدنا ان جزيئات الغازين تمتزجان ببطء حتى يصبح الخليط منهما متجانساً ، وتسمى عملية امتزاج مادة او أكثر بسبب الحركة العشوائية للجزيئات بالانتشار، وهي تتم متى حصل انحدار في الكثافة او الانحدار الحراري بين الغاز . وتتعقد ظاهرة الانتشار بالتصادم مع الجدار ، وبسبب جريان المائع بسبب فروقان الضغط وتفاوت سرع انتشار الجزيئات لمواد مختلة .

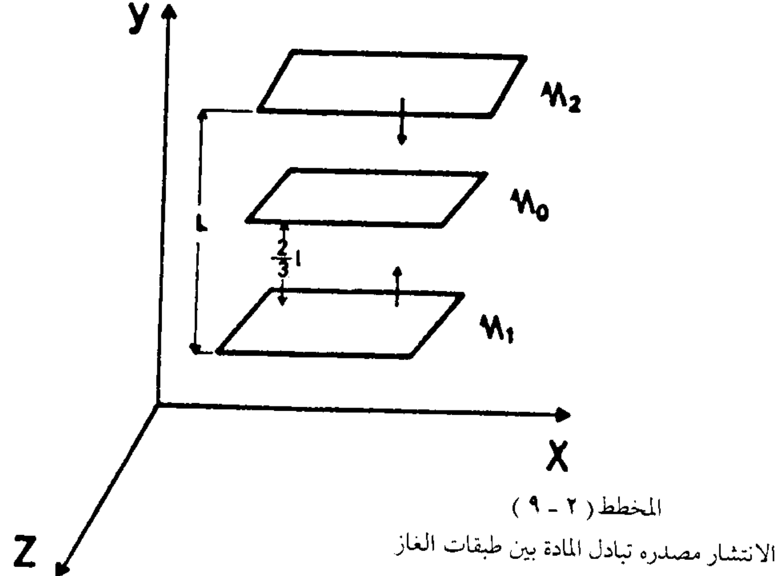
ان الانتشار بين مادتين مختلفتين أكثر فائدة من الانتشار الذاتي لجزيئات النظام الواحد . ويمكن تبسيط هذه المشاكل باستخدام وعاء واسع للتقليل من التصادم الجزيئي مع جداره ، وباستخدام جزيئات متقاربة الكتلة (المتماكنات لنفس العنصر مثلاً) .

ولاشتقاق معامل الانتشار، D للغاز ، نستخدم نفس الأسلوب السابق

الغاز	He	Ne	A	H_2	N_2	O_2	CO_2	NH_3	Air
M كغ/كيلو جول	4	20.18	40	2.016	28	32	44	17	29
K (جول/م ثا ك)	0.141	0.0464	0.0163	0.168	0.241	0.254	0.145	0.218	0.241
Cv (كيلو جول/كيلو مول ك)	12.6	12.7	12.6	20.6	20.9	21	28.3	28	20.8

الجدول (٢ - ٢) بعض خواص الغازات الشائعة (بدرجة صفر س°)

ولكن باستبدال انحدار التركيز (Concentration gradient) بدلاً من انحدار السرعة او الانحدار الحراري ، ثم نحسب عدد الجزيئات التي تعبر وحدة المساحة في الثانية داخل السطح الوسطي A للغاز .



المخطط (٢ - ٩)

الانتشار مصدره تبادل المادة بين طبقات الغاز

فان عدد الجزيئات في الثانية التي تعبر وحدة المساحة للسطح الوسطي قادمة من السطح العلوي تساوي S_2 حيث $S_2 = \frac{1}{4} n_2 C_{AV}$ والتي تعبره من السطح الأسفل تساوي S_1 حيث $S_1 = \frac{1}{4} n_1 C_{AV}$ ويكون صافي العدد الذي يمر خلال وحدة المساحة في وحدة الزمن من السطح (A) يساوي (Γ) حيث :

$$\Gamma = -(S_2 - S_1) = -\frac{1}{4} C_{AV}(n_2 - n_1)$$

حيث :

$$n_1 = n_0 - \frac{2L}{3}\frac{dn}{dy}$$

$$n_2 = n_0 + \frac{2L}{3}\frac{dn}{dy}$$

$$\therefore \Gamma = -\frac{1}{3} L C_{AV} \frac{dn}{dy}$$

ولكن قانون (فيكس) للانتشار :

$$\Gamma = -D\frac{dn}{dy}$$

حيث (D) هو معامل الانتشار الجزيئي .

$$\therefore D = \frac{1}{3} L \, C_{AV} = \frac{C_{AV}}{3n\sigma} \quad \ldots\ldots\ldots (٢ - ٢٠)$$

أي ان معامل الانتشار يعتمد على $\frac{T}{P}^{\frac{3}{2}}$ ، ولكن التجارب تشير الى ان D يعتمد على T^2 حيث ان قيمة q تقارب(c) .

وتلعب عملية الانتشار دوراً أساسياً في الطبيعة ، فبها تتبدد الملوثات وحبوب اللقاح والبكتريا والاتربة وبخار الماء ؛ ولكن الانتشار الدوامي(Eddy Diffusion) الناتج من الحركة المضطربة للهواء تفوق في كفاءتها (بقرابة 10^5 مرة) الانتشار الجزيئي ، ولولاها لهلكت الكائنات الحية بسموم فضلاتها : كذلك فان للانتشار اهمية في تصميم المفاعلات النووية عند حساب ظروف الاتزان بين النيوترونات المتولدة في المفاعل والتي يمتص الجدار بعضها والبعض الآخر يهرب الى الخارج . ويستفاد من ظاهرة التفاوت في سرعة الانتشار بين ذرات اليورانيوم **٢٣٥** ، **٢٣٨** لفصلهما : بامرار اليورانيوم الطبيعي على شكل غاز UF_6 (سادس فلوريد اليورانيوم) خلال انبوبة مسامية طويلة .

(٢ - ٧) نظرية الحركة البروانية :

(Theory of the Brownian Motion)

ان المسار المتعرج الذي تسلكه الجسيمات الصغيرة ـ مثل حبيبات الطلع او الغبار في الهواء : سببه التصادم العشوائي مع جزيئاته ، لذلك فان هذه الجسيمات تنحرف ببطء بالرغم من انطلاقها (c) العالي ، قاطعة مسافة قدرها (x) في زمن (t) . وهذه الظاهرة موجودة في الغازات والسوائل على حد سواء . ولقد درست هذه الظاهرة نظرياً من قبل كل من اينشتاين (١٩٠٦) وسمولوخوفسكي (١٩٠٦) كل على انفراد ، وتوصلا اساساً الى نفس النتيجة . وسوف نتطرق الى النظرية بصورة مبسطة .

لو تعقبنا الازاحة الأفقية (x) لجسيمة معلقة في الغاز او السائل فان القوى

المؤثرة عليها بهذا الاتجاه : هي قوة التصادم F_x الجزيئي وقوى اللزوجة (bu) .
لذلك فان التعجيل (a_x) الذي تسير به يحقق المعادلة :

$$F_x - bu = ma_x$$

حيث $u = \dot{x} = \frac{dx}{dt}$, $a_x = \frac{du}{dt}$, (b) مميز اللزوجة

ويساوي($\partial \pi \eta r$) لجسيمة كروية تخضع لقانون ستوكس ، حيث (r) نصف قطرها (اقل من مايكرون بالضرورة) .

وبضرب طرفي المعادلة بالمقدار (×) وايجاد المعدل للحدود الناتجة ، نجد ان $\overline{\Sigma \times Fx}$ يساوي الصفر لأنFX ، X مستقلين مقداراً واتجاهاً ؛ بسبب الحركة العشـوائية . كذلك $\dot{x}\, x = \frac{1}{2}\frac{dX^2}{dt}$ ، $\ddot{x} . x = \frac{1}{2}\frac{d(dX^2/dt)}{dt} - (\dot{x})^2$

ولنفرض $S = \frac{dX^2}{dt}$. لذلك تصبح المعادلة البراونية بالصيغة :

$$-\frac{1}{2} bs = \frac{1}{2} m\frac{dS}{dt} - kT$$

لأن $\bar{\epsilon}x = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{1}{2}kT$ (مبدأ تساوي اقتسام الطاقة) . ويكون حل هذه المعادلة التفاضلية بالصيغة : $S = 2KT / b + ce^{-bt/m}$ ولكن $m \approx 10^{-17}$ كغم $\eta \approx 10^{-5}$ نيوتن ثا / م^2 ، لذلك فان $\frac{b}{m}$ تقارب $2 \times 10^{+6}$ / ثا ، وهو عدد كبير ؛ لذلك فان الحد الأسي في المعادلة مهم فقط في الفترات الزمنية القصيرة (اقل من مايكروثانية) ويهمل للفترات الطويلة نسبياً .

$$S = \frac{2kT}{b}$$

فلـو عوضنـا $S = \frac{d\bar{X^2}}{dt}$ ، في المعادلـة الاخـيرة وكاملناهـا نحصـل

$$\bar{X^2} = \frac{2kT}{b}\tau \qquad \text{........ (٢ - ٢١)}$$

حيث (τ) هي الفترة الزمنية التي يقاس بها متوسط مربع الازاحة (X^2) فاذا عوضنا عن $\frac{R}{N_0} = b = 6 . \pi \eta . r . k$ نحصل على معادلة اينشتاين المألوفة : -

$$\overline{X^2} = \frac{RT \quad \tau}{3 \pi \eta N_0 . r} \qquad \text{. . . . . (٢ - ٢٢)}$$

كذلك يمكن وضع المعادلة الاخيرة بالصيغة $\overline{X_2} = \frac{1}{M} \sum_{1}^{M} X^2_i = {}^1/_2 \, \tau L C_{AV}$

حيث (M) يمثل عدد المرات التي تقاس فيها الازاحة (X) لنفس الفترة الزمنية (τ) . ولقد حقق هذه المعادلة عملياً عدد من العلماء ولا سيما من قبل العالم الفرنسي (بيرين) للاعوام ١٩٠٠ - ١٩١٢ ، وفورد لوند ١٩١٣ ، وويستغرين ١٩١٩ ومليكان (١٩١٠) ، واستخرج منها عدد افوكادرو ، بقياس $\overline{X^2}$ لجسيمات معدنية (مثل الزئبق ، والفضة ، والذهب) معلقة في محاليلها الغروية .

كذلك درس اينشتاين تأثير الحركة البراونية على الازاحة الزاوية (الدورانية) مثل دوران سلك الكلفانومتر بسبب التصادم الجزيئي ، فحصل على المعادلات التالية : -

(لجسيمة كروية نصف قطرها r) $\quad \bar{\Theta}^2 = kT\tau \,/\, 4 \pi \eta r^3$

(لسلك رفيع نصف قطره r وطوله L) $\quad \bar{\Theta}^2 = k T \tau \,/\, 2 \pi \eta r^2 L$

واذا طبقنا مبدأ تساوي اقتسام الطاقة فان طاقة المرونة الكامنة لسلك ملتوى بتأثير الحركة البراونية $(\frac{1}{2} C \,\bar{\Theta}^2)$ تساوي $\frac{1}{2} kT$.

$$\bar{\Theta}^2 = \frac{kT}{C} \qquad \text{. . . . . (٢ - ٢٣)}$$

حيث (c) هو ثابت الليّ للسلك = $\dfrac{\text{عزم الليّ}}{\text{الازاحة الزاوية (نقية)}}$

ـ امثلة محلولة ـ

(١) اذا كان معدل المسار الحر لجزيئة غاز يساوي ٢,٦٣ × ١٠ ^-٥ م في درجة ٢٥س ° ونصف قطرها ٢,٥٦ × ١٠^-١٠ م ومتوسط سرعتها ٤٥٠ م / ثا فاحسب :

(أ) ضغط الغاز . (ب) عدد الاصطدامات في متر قطعته الجزيئة في الغاز . (جـ) عدد الاصطدامات في الثانية .

(الحل)

(أ) $P = n\,kT \quad , \quad L = 0.93 / \sigma n$

$k = 1.38 \times 10^{-23}\,J \quad , \quad 298\,K = T$

ولكن $d = 2 \times 2.56 \times 10^{-10}\,m \qquad \therefore P = 175.6\,.\,nt / m^2$

(ب) عدد الاصطدامات = $\frac{\text{الطول المقطوع}}{L} = \frac{1}{2.63 \times 10^{-5}} = 3.8 \times 10^4$

(جـ) $Z = \frac{CAV}{L} \quad \frac{450}{2.63 \times 10^{-5}} = 1.72 \times 10^7$ Collision / sec .

(٢) كلفانومتر ذو المرآة المعلقة ثابت لَيّْ سلكه ٤ × ١٠^-٦ داين سم / نقية (Radian) بدرجة حرارة ٢٧ س° . فما مقدار انحراف مؤشره الضوئي على مسطرة تبعد متراً عنه بتأثير الحركة البراونية ؟

الحل :

$$\overline{\Theta^2} = \frac{kT}{C}$$

$$\sqrt{\overline{\Theta^2}} = \Theta_{RMS} = \sqrt{\frac{kT}{C}} = \sqrt{\frac{1.38 \times 10^{-16} \times 300}{4 \times 10^{-6}}}$$

(نقية)

$\therefore \Theta_{RMS} = 1.017 \times 10^{-4}$ Radian

حيث

$x = \Theta_{RMS} L$ ، $T = 300\,K$ ، $L = 1000\,mm$

$\therefore X = 1.017 \times 10^{-4} \times 1000 \approx 0.1\,mm.$

(٣) اذا علم أن كثافة الهواء في الظروف القياسية ١,٢٩ كغم / م٣ ومتوسط انطلاق جزيئاته ٤٦٠ م/ ث . ومتوسط مسارها الحر ٦,٤ × ١٠ -٨ م ، فما مقدار : (K, η, D, σ) على فرض أن معدل الوزن الجزيئي M للهواء = ٢٩ ، وأن جزيئاته ثنائية الذرة .

(الحل)

$$\sigma = \frac{0.93}{L.n.} \quad ، \quad m = \frac{M}{N_0} = \frac{29}{6 \times 10^{26}} = 4.85 \times 10^{-26}\,Kg.$$

$$f = 5, n = \frac{\rho}{m} = \frac{1.29}{4.85 \times 10^{-26}} = 2.66 \times 10^{25}\,molecule / m^3$$

وبالتعويض عن n, L نحصل على $\sigma = 5.47 \times 10^{-19} m^2$

$$Cv = \frac{f R}{2} = \frac{5 \times 8.31 \times 10^3}{2} = 20.78 \times 10^3\,J / K\,mole$$

$$D = \frac{1}{3} C_{AV}.L. = \frac{6.4}{3} \times 460 \times 10^{-8} = 9.83 \times 10^{-6}\,m^2 / sec$$

$$K = \frac{f k C_{AV}}{6\sigma} = \frac{5 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 460}{6 \times 5.47 \times 10^{-19}} = 0.00967\,J / m.s.k$$

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{C_{AV}\, m}{\sigma} = \frac{460 \times 4.85 \times 10^{-26}}{3 \times 5.47 \times 10^{-19}} = 1.36 \times 10^{-5}\,nt.s / m^2$$

مثال (٤) :

انطلقت مجموعة من جزيئات الاكسجين $(M = 32)$ الحرة الحركة وبصورة

آنية في غازهـا بدرجـة حرارة ٣٠٠ ك . فاذا كان قطـر جزيئـة الاكسجـين ٣,٦ × ١٠ - ١٠ م ، وكان متوسط المسار الحر لها ٣ سم . فاحسب (أ) متوسط انطلاقها . (ب) ضغط الغاز . (جـ) الزمن المستغرق لبقاء نصفها غير متصادم .

(الحل)

تحسب كتلة جزيئة الاكسجين بالطريقة السابقة ، فنجد : -

$$m = 5.31 \times 10^{-26}\,Kg. \quad \therefore \quad C_{AV} = \sqrt{\frac{2.55\,kt}{m}} = 444\,m/sec$$

$$n = 0.93/\sigma . L = \frac{P}{KT} \quad \sigma = \pi d^2$$

$$P = 0.93\,kT / L\,\pi\,d^2$$

$$= \frac{0.93 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{3 \times 10^{-2} \times (3.6 \times 10^{-10})^2 \pi} = 0.315\,nt/m^2$$

$$N = N_0 \quad Exp - X/L \qquad \frac{N}{N_0} = 1/2$$

$$In \frac{N}{N_0} = -\frac{X}{L} \qquad In\,2 = \frac{X}{L}$$

$$X = L\,L_{n^2} = 2.079\,cm$$

$$t = \frac{X}{C_{AV}} = \frac{2.079 \times 10^{-2}}{444} = 4.68 \times 10^{-5}\,sec.$$

« اسئلة الفصل الثاني »

(١) عرف ما يلي : المسار الحر ، تردد التصادم ، الانتشار ، اللزوجة . واذكر العوامل التي تؤثر عليها في الغازات والسوائل .

(٢) ما الفرق بين :

(أ) لزوجة السائل والغاز ؟

(ب) الانتشار والفوحان(Effusion) ؟

(جـ) ضغط الغاز على جدار وعائه وضغطه بداخل الغاز المتزن حرارياً ؟

(٣) كيف تعين :

(أ) قطر الجزيئي للغاز ؟

(ب) قطر الجزيئي للجامد ؟

(جـ) عدد افوكادرو ؟

(ء) كتلة الجزيئي ؟

وما هي الافتراضات المطلوبة ؟

(٤) اذا كان متوسط المسار الحر لذرة الهيليوم في غازها في الظروف القياسية ٢٠ × ١٠ – ^٨^م ، فما قطر هذه الذرة ؟

(الجواب : ٢,٤ انكستروم)

(٥) غاز متوسط المسار الحر لجزيئاته ٥ سم ، انطلقت فيه آنياً ١٠ ^٤^ جزيئة فاحسب عدد المسارات الحرة : -

(أ) التي تزيد على ٥ سم . (ب) ١٠ سم . (جـ) بين ٤,٩ - ٥,١ سم .

(الجواب : ٣٧٠٠ ، ١٥٠ ، صفر)

(٦) أنبوبة المذبذب المهبطي تبث الكترونات تيارها ١٠٠ مايكروأمبير ، يبقى منها بعد قطعها مسافة ١٠ سم ، ٣٧ مايكرو أمبير ، وكان ضغط الغاز بداخلها ١٠٠ نيوتن / م^٢^ . فاحسب : -

(أ) متوسط المسار الحر للالكترون .

(ب) التيار المتبقى لو انخفض الضغط الى النصف .

(الجواب : ١٠ سم ، ٦١ مايكرو أمبير)

(٧) سلك نحاسي طوله ٢ م وقطره ١,٠ ملم ومقاومته ٣ أوم ، وكثافته مادته ٨,٩ × ١٠ ^٣^ كغم / م٣ ووزنه الذري ٦٤ فاحسب :

(أ) متوسط الزمن الحر بين تصادم الالكترون وآيون النحاس .

(ب) متوسط المسار الحر للالكترون على فرض انه غاز مثالي .

(جـ) زمن انجراف الالكترون عند مرور تيار في السلك قدره ١/٣ أمبير .

(الجواب : ٧,٢ × ١٠ ^-١٤^ ثا ، ٧,٧٨ × ١٠ ^-٩^ م ، ٦٣٢ ثا)

(٨) غاز مثالي بدرجة حرارة T وانحدار ضغطي صغير منتظم ، برهن أن

المعدل الزمني للتدفق المادي (السيل) باتجاه انحدار الضغط يساوي ($\frac{m\,CAV}{3\,kT}$) لوحدة المساحة ووحدة الانحدار الضغطي .

(٩) أنبوبة طولها ٢ م ومساحة مقطعها ١ سم٢ تحتوي على غاز CO_2 تحت الضغط الجوي ودرجة حرارة ٣٠٠ ك ، وان نصف هذه الجزيئات تحتوي على المتاكن المشع (C_{14}) وكان الطرف الأيسر في البداية ($t = 0$) يتكون بأكمله من CO_2 المشع وتتناقص كثافته حتى تصبح صفراً في الطرف الاخير ، احسب : -

(أ) الانحدار الابتدائي لتركيز الجزيئات المشعة .

(ب) عدد الجزيئات المشعة التي تعبر الانبوبة من اليسار الى اليمين عند منتصفها وبالعكس .

(جـ) المعدل الزمني الابتدائي لانتشار الجزيئات المشعة عبر المقطع مقدراً بالجزيئات / ث ، مايكروغرام / ث .

الجواب : - ١,٢٢ × ١٠ ^٢٥^ $\frac{\text{جزيئة / م}^3}{\text{م}}$ ،

$٢,٣٢ \times ١٠^{٢٣} + ٤,٧٥ \times ١٠^{١٥}$ جزيئة / ث ،

$٢,٣٢ \times ١٠^{٢٣} - ٤,٧٥ \times ١٠^{١٥}$ جزيئة / ثانية

$٩,٥ \times ١٠^{١٥}$ جزيئة / ث ، ٠,٧ مايكروغرام / ث

(١٠) استخدمت الحركة البراونية لتعيين عدد افوكادرو في الماء فشوهدت حركة جسيمة نصف قطرها ١٠٥ انكستروم تقطع المسافات الافقية التالية في ٣٠ ثانية لكل حالة مقدرة بالمايكرون .

5.6	- 47	- 10.8	6.6	0	- 9.8	19.1	- 11.2	16	- 4	15	0

فاذا كانت درجة الحرارة ٢٠س° ومعامل لزوجة الماء ٠,٠١ بواز فما قيمة N_0 ؟

(الجواب $٥,٧ \times ١٠^{٢٣}$ جزيئة / غم مول .



الفصل الثالث

رياضيات الميكانيك الاحصائي

(٣ - ١) المقدمة :

يمكن وصف حركة الاجرام التي نلاحظها حولنا بنجاح ، باستخدام قوانين الميكانيك التقليدي (ميكانيك نيوتن) مثل قوانين الزخم والطاقة والقوة ، على اعتبار ان هذه الاجرام (او الجسيمات) محددة الابعاد في الفضاء ويمكن ملاحظتها . ولقد طبقت هذه القوانين بنجاح على حركة الاجرام السماوية وكذلك جزيئات الغاز المتأثرة بصورة ضعيفة مع بعضها Weakly Interacting bodies لغرض وصولها الى حالة الاتزان بخصوص توزيع السرع والكثافة والضغط . . الخ .

ولقد افترض ان هذه التأثيرات بين الجزيئات تقتصر على فترات التصادم بينها او بينها وبين الجدار .

ولقد افترض ان جزيئات الغاز المثالي غير متميزة (Indistinguishable) لأنها غير محددة الموقع في الفضاء ، فليست لها سرع او مواقع محددة . اما الجسيمات المثبتة في مواقفها (مثل الذرات في الهيكل البلوري للمادة)، فانها تعتبر متميزة (Distinguishable) لأنها تتذبذب حول مواقع محددة لها في الهيكل البلوري (Crystal lattice) .

ولقد اظهرت التجارب بان خواص الجسيمات الأساسية (Fundamental particles) في الطبيعة (مثل الألكترونات والنيوترونات) او مجاميعها من الذرات والجزيئات ، تخضع لقوانين مقيِّدة اضافية مثل مبدأ تكميم الطاقة والزخم والفضاء والى قواعد الانتقاء (Selection Rules) والى مبدأ عدم الدقة وقانون باولي والى قوانين الامتصاص والانبعاث الفوتوني بين المادة والاشعاع .

ولقد ادت هذه القوانين الى ارغامنا على الاعتماد بصورة متزايدة على قوانين ميكانيك التكميم لكونها تفسر بشمولية ودقة أكبر تصرف مكونات المادة وخصائصها ، وبالرغم من ان ميكانيك التكميم يعتمد على بعض المفاهيم الفيزيائية البسيطة ؛ الا انه يعتمد على اللغة الرياضية المتقدمة بصورة أشمل .

ولقد طبّقنا بعض قوانين الميكانيك التقليدي في الفصل الأول على جزيئات الغاز المنفردة ، اما في الميكانيك الاحصائي فهو يتعامل مع أنظمة متعددة الجسيمات ، وتنتفي الحاجة الى معرفة الخواص التفصيلية لكل جسيمة (مثل التصادم بينها او بين السطح) . لذلك فيمكن حساب معدل الخواص المنظورة (القابلة للقياس) لتلك المادة (Macroscopic properties) بدون الحاجة لمعرفة الخواص التفضيلية لكل جسيمة وذلك نظراً لكون عدد الجسيمات في النظام مفرطاً بحيث يمكن اعتبار (dN) من الجسيمات صغير جداً مقارنة بالعدد الكلي (N) لجسيمات النظام(System) ، ومع ذلك فان dN وغفير العدد . فمثلاً ان الملي لتر (سم ٣) من الغاز في الظروف القياسية يحتوي على ما يقارب ٣ × ١٠ ^١٩^ جزيئة ، لهذه الاعتبارات يمكن تكامل دالة dN على اعتبار انها دالة متصلة (Continuous function) . ولا تقتصر طريقة التحليل الاحصائي على الجزيئات بل تشمل الالكترونات والفوتونات وامواج المرونة (Elastic waves) في الجوامد . ودوال الموجة ((Wave functions)) . وسوف نطلق على هذه الكميات عموماً اسم الجسيمات (Particles) وتخضع الجسيمات اعلاه الى ثلاثة انواع من الاحصاءات بسبب تفاوت خواصها : وسوف نتطرق في الفصل القادم الى النوع الأول المسمى احصاء ماكسويل ـ بولتزمان (Maxwell-Boltzmann Statistics) والمسمى عادة بالاحصاء التقليدي ، لأنه يطبق على الجزيئات بالدرجة الأولى . وسوف نستخدم منذ الآن مفاهيم التكميم ، لكونها تسهل على الطالب فهم الموضوع ، ولكي نعالج مواضيع اكثر شمولية . ولكن قبل الخوض في هذا الموضوع لا بد للطالب من التعرف الى بعض المفاهيم الاحصائية أولاً .

(٣ ـ ٢) تعاريف احصائية اولية :

(أ) المجموعة (Assembly) :

وهي كمية من المادة عدد جسيماتها N يمكننا التعامل بها كوحدة لها خواصها المنظورة المميزة لها . ويقارب عددها No (عدد أفوكادرو) .

(ب) التجمعات الاحصائية $\mathcal{N}$ (Statistical ensemble

وهو عدد ضخم $\mathcal{N}$ يؤ ول الى ما لا نهاية من المجموعات Ni المعرفة في الفقرة (أ) أي أن :

$$(\mathcal{N} \to \infty) = \sum_{i=0}^{i=(\infty)} Ni$$

فيمثل كل مجموعة كبيرة من الانظمة المتماثلة (مثل النقود أو الجزيئات)

(جـ) الاحتمالات المنفصلة Discrete probabilities

لو فرضنا اننا قد أجرينا تجربة معينة على المجموعة N لقياس قيمة المتغيّر U والمميز لتلك المجموعة والذي يأخذ القيم المحددة $U_1, U_2 .. Ui$ لغرض الحصول على أدق نتيجة لهذه القيمة . وللحصول على متوسط هذه القيمة U للمتغير U نتبع احدى الطريقتين المتكافئتين التاليتين :

١ - نكرر تجربة القياس لقيمة المتغير U على نفس المجموعة N لعدد $\mathcal{N}$ يقترب من اللانهاية من المرات .

٢ - نجري تجربة قياس المتغير U على تجمعات احصائية $\mathcal{N}$. وذلك بقياس قيمة U مرة واحدة في كل مجموعة من التجمعات الاحصائية $\mathcal{N}$.

فلو أظهرت الطريقة الثانية الى $\mathcal{N}_1$ مجموعة (من التجمعات $\mathcal{N}$) القيمة U_1 و N_2 مجموعة اعطت القيمة U_2 وهكذا الى α من المجاميع (من التجمعات $\mathcal{N}$) فان :

$$\mathcal{N} = \sum_{i=1}^{i=\alpha} \mathcal{N}i = \mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 + \ldots \mathcal{N}_\alpha \ldots\ldots \quad (٣-١)$$

وبقسمة الطرفين على $\mathcal{N}$ نحصل :

$$P_1 = P_2 + \ldots P_\alpha = 1 = \sum_{i=1}^{i=\alpha} Pi \quad \ldots\ldots (٣-٢)$$

حيث $\frac{N_i}{N}$ = Pi هي احتمالية أخذ المتغير U للقيمة Ui في أي مجموعة N_i من التجمعات الاحصائية N . (او كما نفضل ان نقوله احتمالية وقوع الحدث المنفصل i) وتسمى العلاقة (٣ ـ ٢) بمعادلة الشرط المعياري ، وهي تبين ان المجموع الكلي لكافة الاحتمالات في تجربة قياس قيمة المتغير U تساوي واحد .

كذلك اذا كانت ($N_r + N_s$) هي عدد المجموعات التي تظهر الحدث (r) مضافاً اليه عدد المجموعات التي تظهر الحدث (S) ، فان احتمالية وقوع احد الحدثين (r) أو (S) هو :

$$P(r\,oR\,s) = \frac{N_r + N_s}{N} = P_r + P_s \qquad \ldots\ldots\ldots (٣ - ٣)$$

مثال محلول (١) :

عند الرمي العشوائي لقطعة نقود معدنية Coin منتظمة الشكل ، فانها سوف ترسو بأحد وجهيها الى الأعلى ، ففي هذا المثال حدثين مختلفين غير متلازمين ومتساويين في احتمال الوقوع ، لذلك فالمعادلة (٣ ـ ٢) في هذا المثال تصبح :

$$P_1 + P_2 = 1$$

وحيث ان الاحتمالين متساويين : $P_1 = P_2$

لذلك فان : $P_1 = P_2 = \frac{1}{2}$

مثال (٢) :

عند الرمي العشوائي لزهرة النرد (Dice) مكعب الشكل ومنتظم مرقمة سطحه الست بالارقام ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦ فسوف يرسو بأحد اوجهه الست الى الأعلى باحتمالات متساوية :

$$P_1 = P_2 \ \ldots\ldots\ldots = \frac{1}{6}$$

$$P(1\ OR\ 2) = P_1 + P_2 = \frac{1}{3}$$

(د) الاحتمالات المترابطة (Joint probabilities)

لو فرضنا ان مجموعة N لها خاصيتين مستقلتين r ، s ومن الممكن اظهار

احدهما كل على حدة او كلتا الخاصيتين في نفس الوقت ، وذلك باجراء تجربة على تجمعات احصائية $\mathcal{N}$ للمجموعة (N) . فوجد ان $\mathcal{N}_r$ هو عدد المجموعات التي تظهر الحدث الأول (r) او الخاصية الأولى (r) بغض النظر عن اظهار او عدم اظهار الحدث الثاني (S) . لذلك فان :

$$P_r = \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} \quad \text{و} \quad P_s = \frac{\mathcal{N}_s}{\mathcal{N}}$$

فاذا كانت P_s تمثل احتمالية وقوع الحدث الثاني (s) فان $\mathcal{N}_{rs}$ هو عدد المجاميع التي تظهر الحدثين (r)،(s) في نفس الوقت فيجب ان تخضع للعلاقة :

$$\mathcal{N}_{sr} = P_s \mathcal{N}_r$$

ومن تعريف الاحتمال المركب P_{rs} نحصل :

(٣ - ٤) . . . .

$$P_{rs} = \frac{\mathcal{N}_{rs}}{\mathcal{N}} = \frac{P_s \mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} = P_s P_r$$

وبالمثل ، نلاحظ انه اذا كانت المجموعة (N) تظهر ثلاث احداث مستقلة t,s,r فانه من السهل اثبات احتمال وقوع الاحداث الثلاثة المستقلة في آن واحد من العلاقة :

$$P_{rst} = P_r P_s P_t \qquad \text{(٣ - ٥)}$$

حيث P_t هو احتمال وقوع الحدث (t) بغض النظر عن وقوع او عدم وقوع الاحداث الاخرى . ولا تصح لحدثين غير مستقلين .

مثال :

لو فرضنا ان مجموعة (N) مكوّنة من زهرتي نرد فقط متماثلين في كل شيء عدا علامة صغيرة على احدهما لتميزه عن الزهر الآخر : لذلك نسمي الأول (a_1) والثاني (a_2) فالمطلوب حساب الاحتمالية المترابطة P_{rs} عند الرمي العشوائي للزهرين .

الحل :

بما ان الزهرين مستقلين : $P_s = \frac{1}{6},\ P_r = \frac{1}{6}$

$$P_{rs} = P_r \; P_s = \frac{1}{6} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$$

اي ان الحدثين (s) و (r) يمثلان حدثاً من ٣٦ حدث ممكن

أما إذا لم نميّز بين الزهرين فان احتمالية الحصول على أي ترتيب معين عند الرمي العشوائي للزهرين المتماثلين هو ضعف النتيجة السابقة .

(هـ) الاتزان الاحصائي : (Statistical equilibrium)

يقال عن أي تجمعات احصائية . انها في حالة اتزان احصائي لو ان احتمال وقوع اي حدث ثابت لا يعتمد على الزمن . فلو ان t,s,r هي أحداث تظهرها المجموعة (N) وأجرينا التجربة على تجمعات احصائية $\mathcal{N}$ للمجموعة (N) في حالة اتزان ، لوجدنا ان القيم Pt,Ps,Pr . . ثابتة لا تتغير مع الزمن . فلو اعتبرنا مجموعة (N) ولتكن غاز مثالي مكون من (N) جزيئي محصور في النصف الأيسر من وعاء على شكل صندوق بواسطة فاصل وعند الزمن (to) ، ثم أزيل الفاصل ، ففي كل لحظة تالية يوجد حدثان يمكن لكل جزيئي من جزيئات الغاز ان يظهر احدهما ، الحدث الأول هو تواجد اي جزيئي عند الزمن (t) في النصف الأيسر من الوعاء وهذا يحدث باحتمالية قدرها P (t) ، والحدث الآخر البديل هو تواجد نفس الجزيئي في النصف الأيمن من الوعاء باحتمالية قدرها q(t) ، فمن الواضح ان $P(t) + q(t) = I$ لكل قيم الزمن(t) ؛ كذلك $P(to) = I$ بينما $q(to) = o$ ؛ لانه في لحظة ازالة الحاجز او الفاصل كانت كل جزيئات الغاز في النصف الأيسر من الوعاء ، وفي اللحظات التالية يتغير كل من الاحتمالين حيث(t) q يقل و q(t) يزداد الى ان تتوزع جزيئات الغاز بالتساوي في كل الوعاء . وذلك عندما يتساوى الاحتمالين q,p أي تصبح $p = q = 1 / 2$ وتظل هذه الحالة ثابتة لا تتغير مع الزمن ، ونقول حينئذ ان جزيئات الغاز في حالة اتزان احصائي .

(و) توزيع ذي الحدين : (The binomial ditribution)

اذا اخذنا مجموعة (N) من الجسيمات في حالة اتزان احصائي ولتكن المجموعة عبارة عن غاز مثالي تتكون من (N) جزيئي في وعاء حجمه Vo فالمطلوب حساب

قيمة الاحتمالية $P(m)$ لوجود عدد (m) من جزيئات هذا الغاز في عنصر الحجم Δv عند الزمن t فلنفرض ان (p) هي احتمالية وجود جزيئي واحد في عنصر الحجم Δv وان q هي احتمالية وجود نفس الجزيئي في بقية حجم الوعاء $V = Vo - \Delta V$ فمن الواضح ان :

$$P = \frac{\Delta V}{Vo} \;,\; q = \frac{V}{Vo} = I - P$$

والتوزيع المطلوب هو ايجاد احتمالية حدوث $P(m)$ بحيث يتحقق بوقوع حدثين مترابطين ومتلازمين ـ الحدث الأول هو تواجد (m) جزىء في عنصر الحجم ΔV ولتكن (P_1) والحدث الثاني هو تواجد بقية جزيئات الغاز وعددها $(N-m)$ في الحجم $(Vo - \Delta V)$ ولتكن (P_2) وهي احتمالية وقوع الحدث الثاني ، فالحدث الأول هو حدث مترابط ويتم بتواجد (m) جزيئي في عنصر الحجم ΔV ومن المعادلة العامة (٣ ـ ٥) للاحتمالية المترابطة يكون :

$$P_1 = pm$$

كذلك فالحدث الثاني مترابط ويتم بتواجد $(N - m)$ جزيئي في الحجم V وان احتمالية حدوثه هو :

$$P_2 = q^{N - m}$$

غير ان التوزيع المذكور يتحقق بأكثر من طريقة واحدة ، فان عدد الطرق المختلفة لتحقيق التوزيع المطلوب تسمى الوزن الاحصائي Statistical Weight لذلك التوزيع . ونرمز لقيمته بالرمز gm وهي تمثل عدد الطرق المختلفة لاختيار مجموعات مختلفة كل مجموعة مكون من (m) جزيئي من مجموع جزيئات الغاز N اي انه يخضع لقانون التباديل (Permutations) للعدد (m) على العدد (N) ويرمز له N_{Cm} حيث :

$$gm = N_{Cm} = \frac{N!}{m!\,(N-m)!} \qquad \ldots\ldots (٣ - ٦)$$

حيث $N!$ هو مضروب العدد N ، وان كل واحدة من هذه الطرق المختلفة وعددها gm يقع باحتمالية قدرها $P_1\, P_2$ وعلى ذلك فاحتمالية حدوث التوزيع

المطلوب :

$$P(m) = gm\ P_1\ P_2 = \frac{N!}{m\ (N-m)} p^m q^{N-m} \quad \ldots (٧ - ٣)$$

فلعمله تتكون من وجهين يكون $p = q = \frac{1}{2}$ ، N مجموع العملات المتمائلة m عددها بوجه واحد (p) $N - m$ عددها بوجه آخر (q) . وتسمى العلاقة الأخيرة دالة توزيع ذي الحدين . فلو مكننا ذي الحدين $(p + q)^N$ فان معاملة الحد بالصيغة $P^m q^{N-m}$ يساوي N_{C_m} .

لذلك فان : $(p + q)^N = \sum N_{C_m} P^m q^{N-m}$ ومن هنا توزيع ذي الحدين .

مثال : احسب قيم احتمالات وقوع كل الأحداث المختلفة التي تقع عند الرمي العشوائي لاربع عملات معدنية : -

الحل :

تحل المسألة بواسطة قانون توزيع ذي الحدين (المعادلة ٣ - ٧) . حيث ان كل عملة عند الرمي العشوائي تظهر احدى الوجهين (حدثين) فان رسو عمله بوجهها الى الأعلى هو حدث أول ويقع باحتمالية (P) وان رسوها يظهرها الى الأعلى حدث ثاني ويقع باحتمالية q حيث $P + q = 1$ وحيث اننا نفترض تماثل كل العملات وانتظام شكلها وعلى ذلك تتساوى قيمة كل من الاحتماليتين . وبالتعويض في المعادلة (٣ - ٧) حيث $N = 4$ نحصل :

$$P(m) = \frac{4!}{m!(4-m)!} \left(\frac{1}{2}\right)^4$$

ومن هذه المعادلة نجد قيم كل الاحتماليات المطلوبة :

$$P(o) = P(4) = \frac{1}{16} \ , \ P_1 = P(3) = 4 \times \frac{1}{16} = \frac{1}{4}$$

$$P(2) = 3/8 \ \therefore P(2) + P(o) + P(1) + P(3) + P(4) = 1$$

أي أن :

$$\sum_{m=o}^{4} P(m) = 1$$

أي أن مجموع احتماليات كل التوزيعات الممكنة يساوي الوحدة . وهنا يثبت ان التوزيع متعاير (Normalized)

(ز) القيم المتوسطة الاحصائية (Mean statistical values)

لو فرضنا ان المتغير U في المجموعة N يأخذ القيم المحددة $u_1, u_2, .. u$ فاذا كانت نتيجة المشاهدات (Observations) على التجمعات الاحصائية $\mathcal{N}$ للمجموعة N (او تكرار المشاهدة عدد N من المرات على نفس المجموعة N) كانت كالآتي :

عدد N_1 مجموعة اظهرت النتيجة (u_1)، $\mathcal{N}_2$ أعطت (u_2) و $(\mathcal{N}\alpha)$ اعطت $(u\alpha)$

$$\sum_{i=1}^{i=\alpha} \mathcal{N}i = \mathcal{N}$$

فان المتوسط الاحصائي $(\bar{U})$ للمتغير (u) يعرف بالمعادلة :

$$(\bar{U}) = \frac{N_1 U_1 + \mathcal{N}_2 u_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots \mathcal{N}_\alpha u_\alpha}{\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 + \ldots\ldots \mathcal{N}^\alpha} \quad \ldots\ldots (٣-٨)$$

$$\bar{U} = \sum_{1}^{\alpha} p_\alpha U_\alpha$$

حيث $P_\alpha = \frac{\mathcal{N}\alpha}{\mathcal{N}}$ هي احتمالية ان يأخذ المتغير (u) القيمة المحددة (u_1) في اي مجموعة واحدة من التجمعات الاحصائية $\mathcal{N}$. ولا بد لنا ان نؤكد هنا ان المتوسطات الاحصائية لا علاقة لها بالمتوسطات الزمنية . كذلك اذا كانت F(u) دالة اختيارية للمتغير (u) فان المتوسط الاحصائي $\overline{F(u)}$ للدالة F (u) يعرف بالعلاقة :

$$\overline{F(u)} = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r F(u_r) \quad \ldots\ldots (٣-٩)$$

كذلك نلاحظ ان المتوسط الاحصائي لمجموع الدالتين g(u),F(u) يساوي مجموع الدالتين أي أن :

$$\overline{g(u) + F(u)} = \overline{g(u)} + \overline{F(u)} \quad \ldots\ldots (٣-١٠)$$

وذلك لأن :

$$\overline{F(u) + g(u)} = \sum_{r=1}^{r=\alpha} P_r (F(u_r) + g(u_r))$$

$$= \sum_{r=1}^{\alpha} P_r F(u_r) + \sum_{r=1}^{\alpha} P_r g(u_r) = \overline{F(u)} + \overline{g(u)}$$

كذلك فإن :

$$\overline{C f(u)} = \sum_{r=1}^{r=\alpha} c P_r f(u_r) = c \bar{f}$$

حيث (c) كمية ثابتة

ونترك للطالب اثبات

$$\overline{f(u) . g(v)} = \overline{f(u)} . \overline{g(v)}$$

(ح) الانحراف (Deviation)

الانحراف u في القيمة للمتغير u هي بالتعريف تساوي مقدار الفرق بين قيمة المتغير u في مشاهدة ما . والقيمة المتوسطة الاحصائية $\bar{u}$ لذلك المتغير ، أي ان :

$$\Delta u = (U - \bar{U}) \qquad \ldots\ldots\ (٣ - ١١)$$

فمن الواضح ان المتوسط الاحصائي للانحراف $\bar{u}$ يساوي صفر لأن :

$$\overline{\Delta u} = \overline{(u - \bar{u})} = \bar{u} - \bar{u} = \text{zero} \qquad \ldots\ (٣ - ١٢)$$

لذلك لا يمكن استخدام الانحـراف لاعطـاء فكرة عن مدى تشتـت القيم المختلفة للمتغير (u) عن القيمة المتوسطة ($\bar{u}$) .

(ط) التشتت (Dispersion)

يسمى المقدار $\overline{(\Delta u)^2}$ بالتشتت في قيم المتغير (u) أو التغاير (variance) وهو يمثل متوسـط مربـع الانحـراف للمتغـيـر (u) . وهــو كمية موجبــة دائماً (لماذا ؟) . وباستخدام المعادلة (٣ - ١٠) نلاحظ ان :

$$\overline{(\Delta u)^2} = \overline{(u - \bar{u})^2} = \overline{u^2 - 2 u \bar{u} + \bar{u}^2}$$

$$\therefore \overline{(\Delta u)^2} = \overline{u^2} - 2\bar{u}\bar{u} + \bar{u}^2 = \overline{u^2} - \bar{u}^2 \qquad \ldots\ (٣ - ١٣)$$

فالتشتت في المعادلة الاخيرة لقيم (u) لا تساوي صفر الا في حالة واحدة وهي عندما $u_r = \bar{u}$ قيم (r) . وتزداد قيمة التشتت $\overline{\Delta u^2}$ عن القيمة الصفرية كلما بعدت قيم u_r عن u ، وهذا يوضح بجلاء ان التشتت $\overline{\Delta u^2}$ هو معيار جيد لبعثرة قيم u_r للمتغير u حول المتوسط $\bar{u}$.

(ك) الانحراف العياري Standard Deviation

يعرف الانحراف العياري σ للمتغير u بانه الجذر التربيعي للتشتت أي ان

$$\sigma = \overline{(\Delta U^2)}^{\frac{1}{2}} \quad (\overline{U^2} - \overline{U}^2)^{\frac{1}{2}} \qquad \ldots (14-3)$$

امثلة محلولة :

(١) ـ مجموعة (N) في حالة اتزان احصائي ، وان هنـاك حدثـين مستقلـين تظهرهما جسيمات المجموعة ، الحـدث الاول تظهـره احـدى جسيمات لمجموعـة باحتمالية قدرها P والحدث الثاني باحتمالية قدرها q فالمطلوب حساب

أ ـ المتوسط الاحصائي $\overline{n}$ لعدد الجسيمات التي تظهر الحدث الاول

ب ـ قيمة التشتت في ذلك التوزيع $\overline{(\Delta n)^2}$

جـ ـ الانحراف العياري النسبي $\frac{\sigma}{\overline{n}}$ لذلك التوزيع

الحل :

ان توزيع جسيمات المجموعة N بين الحدثين المستقلـين يخضـع لقانـون ذو الحدين (٣ ـ ٧) . وهذه تعطي احتمالية (n) من الجسيمات لمجموعة الحدث الاول :

$$P(n) = g P^n q^{N-n} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \cdot p^n q^{N-n}$$

(١) نستخدم المعادلة (٣ ـ ٨) لايجاد المتوسط الاحصائي $(\overline{n})$

$$\overline{n} = \sum_{n=0}^{N} P(n)\, n = \sum_{n=0}^{N} n\, C_n^N\, P^n q^{N-n}$$

لأن القيم N . . 0,1,2 كلها محتملة للمتغير N ويمكن كتابـة المعادلـة الاخـيرة بالصيغة

$$\overline{n} = P \frac{\partial}{\partial P} \sum_{n=0}^{N} C_n^N\, P^n q^{N-n} \qquad \ldots . (15-3)$$

وتتضح صحة الخطوة الاخيرة في المعادلة اعلاه باجراء العملية العكسية ، اي تفاضل جزئياً بالنسبة الى P ثم نضرب في P لنحصل على صورة المعادلة الاصلية الى $\overline{n}$

وحيث ان مفكوك $(P+q)^N$ يعبر عنه بنظرية ذات الحدين كالآتي :

$$(p+q)^N = p^N + \frac{N}{1!} p^{N-1} Q + \frac{N(N-1)}{2!} p^{N-2} q^2 + \dots$$

$$= \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

$$= \sum_{n=0}^{N} C_n^N \, p^n q^{N-n}$$

بالتعويض في المعادلة (٣ ـ ١٥) نحصل :

$$\overline{n} = p \frac{\partial}{\partial P} \sum_{n=0}^{N} P^n q^{N-n} = P \frac{\partial}{\partial P} (p+q)^N$$

$$\therefore \overline{n} = Np(p+q)^{N-1} = NP \qquad \dots (٣ ـ ١٦)$$

لأن $p + q = 1$

نلاحظ هنا سهولة تحقيق الشرط المعياري في توزيع ذو الحدين اذ ان

$$P(n) = C_n^N \; P^n q^{N-n}$$

$$\sum_{n=0}^{N} P(n) = \sum_{n=0}^{N} C_n^N P^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1$$

(ب) لحساب التشتت في (n) يكون

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - \overline{n}^2$$

لأن $\overline{n} = Np$

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - N^2P^2$$

حيث

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^{N} p(n)\, n^2$$

وبنفس الطريقة التي استخدمت عند حساب $\bar{n}$ نجد :

$$\overline{n^2} = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 \sum_{n=0}^{N} C_n^N\, p^n q^{N-n} = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 (p+q)^N$$

حيث

$$\left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)\left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)$$

وهي مفاعل تفاضلي Differential operator يعمل على الدالـة $(P+q)N$ ، وباجراء العملية التفاضلية نجد :

$$\overline{n^2} = \left(P\frac{\partial}{\partial P}\right)^2 = (P+q)^2 = PN\left\{ I + P(N-I)\right\}$$

وعلى ذلك فان قيمة التشتت تصبح :

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - N^2P^2 = P.N.q \qquad \ldots . \ (١٧ - ٣)$$

(جـ) الانحراف المعياري النسبي : $\frac{\sigma}{\bar{n}}$

حيث

$$\sigma = \left\{\overline{(\Delta n)^2}\right\}^{\frac{1}{2}} = (NPq)^{\frac{1}{2}}$$

وعلى ذلك فأن قيمة الانحراف العياري النسبي هي

$$\frac{\sigma}{\bar{n}} \quad \frac{(NPq)^{1/2}}{Np} = \left(\frac{q}{P_N}\right)^{1/2} = \left(\frac{q}{P}\right)^{1/2} N^{-1/2} \quad \ldots \ (١٨ - ٣)$$

أي ان الانحراف العياري النسبي $\frac{\sigma}{\bar{n}}$ يتناسب مع $N^{-\frac{1}{2}}$ وفي حالة $N = IO^{24}$ نجد ان الانحراف العياري النسبي للتوزيع يساوي

$$\frac{\sigma}{\bar{n}} = \left(\frac{q}{p}\right)^{1/2} 10^{-12}$$

وهي قيمة صغيرة جداً ، ويكون عكس ذلك اذا كانت N صغيرة ، فمثلا في حالة N = 100 فان

$$\frac{\sigma}{\bar{n}} = \left(\frac{q}{p}\right)^{1/2} 10^{-1}$$

مثال ٢ :

لو كررنا تجربة (أو لعبة) الرمي العشوائي لعدد خمسة من مكعبات الزهر (الزار) فالمطلوب حساب احتمالية ظهور الرقم (٦) الى الاعلى في التوزيعات المختلفة التالية :

(أ) لزهر واحد فقط (ب) لزهر واحد على الاقل (جـ) في زهرين فقط .

الحل : نستعمل توزيع ذو الحدين (٣ ـ ٧) للاجابة على الجزئين (أ)، (ج)

$$p(n) = C^{N}_{n} \; P^{n} q^{N-n}$$

لتكن (P) هي احتمالية ظهور الرقم (6) الى الاعلى في زهر واحـد لذلك فان $P = \frac{1}{6}$ ، ولتكن q هي احتمالية عدم ظهور الرقم (6) الى الاعلى في زهر واحد ، اي ان $q = \frac{5}{6}$.

(أ) احتمال ظهور الرقم (6) الى الاعلى في زهر واحد فقط p(1) بالتعويض عن N = 5 ، n = 1 , p = 1 / 6 q = 5 / 6 نحصل

$$p(1) = {}^{5}C_{1} \left(\frac{1}{6}\right)\left(\frac{5}{6}\right)^{4} = \frac{5!}{1!\,4!} \cdot \left(\frac{1}{6}\right) \quad \left(\frac{5}{6}\right)^{4}$$

(جـ)

$$P(2) = {}^{5}C_{2} \left(\frac{1}{6}\right)^{2} . \left(\frac{5}{6}\right)^{3} = \frac{2}{5} . \left(\frac{5}{6}\right)^{5}$$

أما الجزء (ب) من هذه المسألة فالمطلوب حساب احتمال ظهور الرقم 6 الى الاعلى في زهر واحد على الاقل ، أي المطلوب حساب قيمة

$$Pi = p(1) \text{ or } p(2) \text{ or } p(3) \text{ or } p(4) \text{ or } p(5) = P'$$

ومن معادلة الشرط المعياري

$$\sum_{n=0}^{5} p(n) = p(o) + p' = 1$$

ولكن

$$p(o) = C^{5} \cdot \left(\frac{1}{6}\right)^{0} \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^{5} = \left(\frac{5}{6}\right)^{5}$$

لأن

$$o! = 1$$

$$p' = 1 - p(0) = 1 - \left(\frac{5}{6}\right)^{5}.$$

(٣ ـ ٣) مفاهيم اساسية في الميكانيك الاحصائي (تكميم الطاقة والزخم) :

ان اعضاءنا الحسية تخبرنا ان الاجسام الكبيرة التي نلمسها او نراها ، تمتلك شكلا محدداً ومكاناً في الفضاء ، لذلك فاننا نلجأ الى طريقة الاستكمال (Extrapolation) في مفاهيمنا . فنتصور ان الجسيمات الاساسية للمادة تمتلك شكلاً وحجماً ولوناً تشبه الكرة، ولها نصف قطر وشحنة وكتلة ، ولكن التجربة اظهرت عدم صواب هذا التصور ، لان التصرف الحركي (Dynamical behaviour) لهذه الجسيمات يتطلب منا ربطها بمجال مادي (Matter field) مثلما نربط الفوتون بمجال كهرومغناطيسي ، والفونون (Phonon) بمجال امواج المرونة في الجوامد . وان هذا المجال يصف الظروف الحركية للجسيمة ، مثل الطاقة والزخم . ولعل اول هذه العلاقات هي معادلة دي بروكلي (De Broglie) والتي تربط طول موجة المجال الاحادي الموجة (λ) وبزخم (P) للجسيمة او طاقتها (ϵ) حيث

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad , \quad f = \frac{\epsilon}{h} \qquad \ldots\ldots (٣ ـ ١٩)$$

حيث (f) التردد ، (h) ثابت بلانك ، $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ($\hbar = 1{,}0544 \times 10^{-34}$ جول . ثانية .

وباستخدام العدد الموجي k (Wave Number) ، حيث $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ والسرعة الزاوية $\omega = 2\pi f$ تصبح المعادلة (٣ ـ ١٩) بالصيغة :

$$P = \hbar k \quad , \quad \epsilon = \hbar \omega \qquad \ldots (٣ - ٢٠)$$

ويمكن وصف المجال المادي للجسيمة بالاتجاه السيني (X) بدالة الموجة$\psi(X)$ وهي تعتمد على طاقة الجسيمة (E) الكلية حيث

$$E(X) = \frac{P_X^2}{2.m} + E_p(x) \qquad \ldots . (٣ - ٢١)$$

$\epsilon_p(x)$ تمثل الطاقة الكامنة السينية ، ($\frac{P_X^2}{2m}$) الطاقة الحـركية السينية .

وتربط هذه الطاقة مع دالة الموجة ، معادلة شرود نكر الشهيرة للامـواج المادية ، بصيغتها :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \epsilon_p(x)\,\psi(x) = \epsilon(x)\,\psi(x) \qquad \ldots . (٣ - ٢٢)$$

وتعـادل هذه المعادلـة في الميكانيك التكميمـي في اهميتهـا معادلـة نيوتـــن ($\underline{F} = \frac{d\underline{P}}{dt}$) في الميكانيك التقليدي . أو معـادلات ماكسـويل في النظــرية الكهرومغناطيسية .

ففي حالة الجسيمة الحرة تكون الطاقة الكامنة صفراً ، وتصبح المعادلة (٣ ـ ٢٢) بالصيغة :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k^2 \psi = 0 \qquad \ldots . (٣ - ٢٣)$$

حيث $k^2 = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$

(لاحظ ان k هو العدد الموجي وليس ثابت بولتزمان في هذه الفقرة)

والمعادلة (٣ - ٢٣) تمثل معادلة موجة مستقرة طولها $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p}$

ويمكن حلها بأي من الدوال الموجية المألوفة التالية :

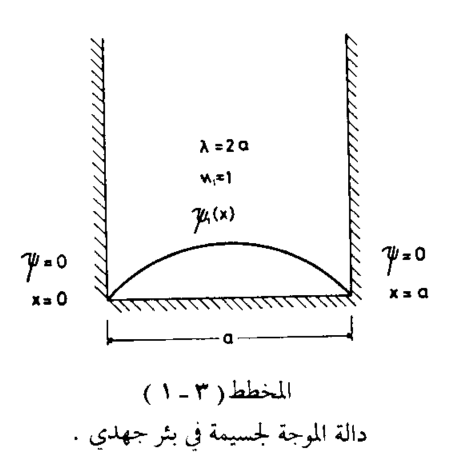
$$\psi(X) = A e^{ikx} \quad \text{(موجة منتقلة الى اليمين)}$$

$$\psi(X) = A e^{-ikx} \quad \text{(موجة منتقلة الى اليسار)} \quad \ldots\ldots (٣ - ٢٤)$$

$$\psi(x) = Ae + ikx + be - ikx \quad \text{(موجة واقفة)}$$

حيث $i = \sqrt{-1}$ ، A ، B كميتان ثابتتان .

فاذا اخذنا حاله الجسيمة المحصورة في بئر (أو صندوق) مثل جزيئة الغاز في الصندوق أو الالكترون الحر في قطعة معدن داخل حاجز جهدي (Potential Barrier) يفوق الطاقة الحركية للالكترون ، فان الالكترون يتحرك داخل المعدن ، ولكنه لا يتمكن من الهروب منه ، فلو فرضنا ان دالة الموجة لكل منهما تتلاشى عند $X = 0$ ، $X = a$ ، حيث (a) هو عرض الصندوق بالاتجاه السيني ، فان المعادلة (٣ - ٢٣) تتحقق بالدالة $\psi(X) = c \sin(kX)$ وتتلاشى الدالة عند $k \cdot \alpha = n_1 \pi$ ، عدد صحيح موجب .



المخطط (٣ - ١)

دالة الموجة لجسيمة في بئر جهدي .

لذلك فأن :

$$k = n_1 \frac{\pi}{a}$$

$$P = \hbar k = \frac{n_1 \hbar}{a} \quad \ldots\ldots (٣ - ٢٥)$$

وهذه المعادلة توضح لنا ، ان الزخم مكمم (دالة متقطعة) ، كذلك فان طاقة الجسيمة الحرة بالاتجاه السيني

$$\epsilon(x) = \frac{P_x^2}{2m} = n_1^2 \cdot \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad \ldots\ldots (٣ - ٢٦)$$

اي ان الطاقة الحركية للجسيمة مكممة ايضاً ، اي ان دالة الطاقة والزخم غير متصلة ، وهذه حقيقة لم نألفها في الميكانيك التقليدي . فاذا كانت الجسيمة حرة الحركة في الاتجاهات (z,y,x) في الصندوق الذي أبعاده a,b,c فان دالة الموجة للجسيمة تصبح :

$$\psi = C \ \mathrm{Sin}\, n_1 \frac{\pi x}{a} \mathrm{Sin}\, n_2 \frac{\pi y}{b} \mathrm{Sin}\, n_3 \frac{\pi z}{c} \quad \ldots\ldots (٣ - ٢٧)$$

وهي تشبه معادلة الموجة المستقرة في تجويف مستطيل الشكل (Rectangular Cavity) .

لذلك فان مركبات الزخم في الاتجاهات الثلاثة تصبح

$$P_x = n_1 \pi \hbar / a, \ P_y = n_2, \ h\pi / b, \ P_z = n_3 \ . \frac{h \pi}{c}$$

n_3, n_2, n_1 ارقام صحيحة موجبة . ويصبح الزخم (P) الكلي :

$$P^2 = P^2x + P^2y + P_2z$$

وبذلك تصبح الطاقة الحركية للجسيمة الحرة هذه بالصيغة :

$$\epsilon = \frac{P^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad \ldots (٣ - ٢٨)$$

فاذا كان الصندوق مكعب الشكل (a = b = c) فان :

$$\epsilon = n^2 \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}\right) \qquad \ldots\ldots (٣ - ٢٩)$$

$$n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \qquad \ldots\ldots (٣ - ٣٠)$$

نلاحظ من هذه المعادلات بان الزخم والطاقة الحركية للجسيمة في صندوق تعتمدان على قيمة (n) فقط ، وهذا يعني ان جميع قيم n_3, n_2, n_1 والتي تعطي نفس قيمة (n) هي حالات لنفس الطاقة والزخم ، بالرغم من تغير دالة الموجة لهذه القيم المختلفة والتي تعطي قيمة واحدة الى (n) ، وتسمى هذه الحالات المتساوية الطاقة بحالات التحلل Degeneracy ويرمز لتسلسل التحلل بالرمز (gi) لمستوى الطاقة (ϵi) ، ففي الجدول (٣ - ١) توضيح لهذه المفاهيم للمعادلتين (٣ - ٢٩) ، (٣ - ٣٠) حيث

$$\epsilon_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m\, a_2}$$

الجدول (٣ - ١)

(الطاقة) ϵ	(n_1, n_2, n_3)	n^2	gi
$3\epsilon_1$	1, 1, 1,	3	1
$6\epsilon_1$	(1.2.1) , (2, 1, 1) (1, 1, 2)	6	3
$9\epsilon_1$	(2, 2, 1) (1, 2, 2), (2, 1, 2)	9	3
$12\epsilon_1$	(2, 2, 2)	12	1

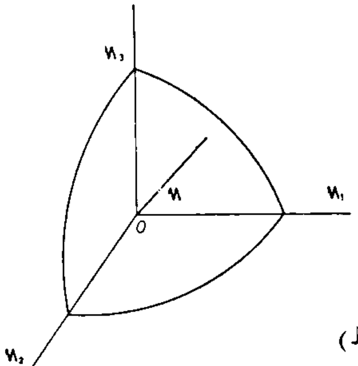
(طاقة الجسيمة في صندوق مكعب ثابتة المقدار ما دامت (n) ثابتة)

كذلك ففي المعادلة (٣ - ٢٩) تزدحم مستويات الطاقة للجسيمات المحصورة في صندوق كبير (لأن ϵ تتناسب عكسياً مع a^2) وتتباعد في الصندوق الصغير . كذلك فان n_3, n_2, n_1 تكون موجبة دائماً ، ويمكن تمثيلها بأحداثيات متعامدة يكون نصف مقدار الكرة في هذه الفضاء هو(n) ، وعليه فان عدد الحالات $N(\epsilon)$ التي طاقتها تتراوح من الصفر الى (ϵ) تساوي حجم ثُمُن هذه الكرة (المخطط ٣ - ٢) (لأن n^3 يجب ان يكون موجباً دائماً) .

أو

$$N(\epsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} n^3$$

$$N(\epsilon) = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \epsilon^{3/2} \qquad \ldots\ldots (٣ - ٣١)$$



المخطط (٣ - ٢)
فضاء التكميم (١/٨ الحجم منه موجب فقط)

حيث $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, $a^3 = V$ (حجم الصندوق) ،وعليه يكون عدد الحالات المحصورة بين الطاقة $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$ تساوي

$$dN(\epsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \qquad \ldots\ldots (٣ - ٣٢)$$

اسس

أو

$$\frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = g(\epsilon) = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \epsilon^{1/2} \qquad \ldots\ldots (٣ - ٣٣)$$

وتمثل الدالة $g(\epsilon)$ عدد الحالات المتحللة التي طاقتها (ϵ) لفاصلة وحدة الطاقة . ومن المفيد احياناً ان نعبر عن $g(\epsilon)$ بدالة الزخم او التردد (f) فمثلاً g(f) للامواج الطويلة (في الجسم المرن مثلا)

$$g(f) = \frac{4\pi V \quad f^2}{c^3} \qquad \ldots\ldots (٣ - ٣٤)$$

لأن

$$P = \frac{h}{\lambda}, \ f = \frac{C}{\lambda}$$

أما للامواج المستعرضة (الكهرومغناطيسية وامواج المرونة في الجوامد) فان

المعادلة (٣ ـ ٣٤) تتضاعف قيمتها ، لأن لهذه الامواج ضعف الحركة الحرة . وسوف نستخدم هذه المعادلات كثيراً كما سنرى .

وتكون قيم g_i, n كبيرة جداً لذلك فتكون قيمة $d\epsilon$ النسبية صغيرة جداً عندما يتغير (n) بمقدار الوحدة، مما يبرر اعتبار دالة الطاقة متصلة (Continuous Function) لأغلب الحالات العملية . كذلك فان g_i يفوق عدد الجسيمات (N_i) في المستوى (i) اي انه من المستبعد أن يشغل اية حالة طاقة او تكميم (Quantum State) اكثر من جسيمة واحدة في آن واحد . ولا سيما في احصاء (ماكسويل ـ بولتزمان) واحصاء (بوز ـ انيشتاين) ، اما في احصاء (فيرمي ـ دايراك) فان $N_i \approx g_i$ لأن g_i تعتمد على كتلة الجسيمة (المعادلة ٣ ـ ٣٣) ولكن الاحصاءات الثلاث تتقارب من احصاء ماكسويل في درجات الحرارة العالية .

ومهما كانت مستويات الطاقة متقاربة فلا زالت المستويات متميزة . وان من مهمات الميكانيك الاحصائي هو تعين توزيع الجسيمات بين هذه المستويات في حالة الاتزان الثرموداينميكي . أي اننا نريد حساب عدد الجسيمات (n_i) في مستوى الطاقة ϵ_i لأن ذلك يمكننا عندئذٍ من حساب معدل الخواص المنظورة (Macroscopic properties) للنظام .

ان الحركة العشوائية والتصادم المستمر بين الجسيمات وما يعقبها من تبادل في الزخم والطاقة تجعل الجسيمة تعاني تغيرات عديدة من حالة تكميم الى أخرى . وان من الفرضيات الأساسية في الميكانيك الاحصائي هو (ان جميع حالات التكميم للنظام المعزول متساوية الاحتمالية في اشغالها من قِبَل جسيمات النظام) .

(٣ ـ ٤) فضاء الطور (Phase space)

لقد سبق ومثلنا مركبات السرعة (w, v, u) باحداثيات متعامدة في فضاء السرعة ، كذلك مثلنا مركبات عدد التكميم (n_3, n_2, n_1) باحداثيات فضائية على غرار احداثيات الأبعاد (z,y,x) لكونها وسيلة مناسبة لتوضيح بعض المفاهيم الفيزيائية . وليس من الضروري ان يكون لهذا التمثيل اي معنى فيزيائي ، بل انه

تجريد رياضي (Mathematical abstraction) وهـذا يقودنـا الى تمثيل أي عدد من الاحداثيات (مثل t,x,y,z في النسبية ، x,y,z,u,v,w في الميكانيك الاحصائي) فالنقطة في الاحداثيات (x,y,z,u,v,w) تمثل موقع واتجاه حركة الجسيمة في لحظة من الزمن . ويسمى هذا الفضاء ذو الستة ابعاد بفضاء الطور . ولعل أبسط فضاء طوري هو حركة جسيمة كتلتها (m) باتجاه (x) وبسرعة (u) فان مسارها في هذا الفضاء يتحدد في بعدين (x,u) فلو كان الجسيم متصلاً بنابض ثابتة (k) ويتحرك حركة توافقية بسيطة باتجاه (x) فإن :

$$X(t) = A \quad \cos \omega t \qquad \omega^2 = k / m$$

$$u = \frac{dx}{dt} = - A\omega \quad \sin \omega t$$

$$\therefore \frac{x^2}{A^2} + \frac{u^2}{(A\omega)^2} = 1$$

المخطط (٣ - ٣) - المحل الهندسي لمسار دقيق في فضاء طور ذي بعدين (X , U) mhkj ggaron 69

لذلك فالمحل الهندسي لحركة الجسيمة يكون مساراً بيضوياً Ellipse في فضاء الطور (المخطط ٣ - ٣) .

ويمثل عنصر الحجم في فضاء الطور ذو الاحداثيات x, y, z, u, v, w بالرمز. d^3r
d^3c) حيث : $| d^3 r . d^3 c | = dx\, dy\, dz\, du\, dv\, dw$

ويمثل r متجه الموقع (Radius Vector) ، c متجه السرعة . واحياناً يستعاض عن مركبات السرعة بمركبات الزخم (P_1, P_2, P_3) لتشمل الفوتونات (العديمة الكتلة) التي زخمها يسوى ($\frac{hf}{C}$) حيث C سرعة الضوء . فمثلاً ان حجم الخلية في فضاء الطور هذا يساوي : $H = dxdydz\, dp_1\, dp_2\, dp_3$

وبما ان $dzdp_3 = dydp_2 = h = dxdp_1$ حسب مبدأ عدم الدقة . فان أصغر خلية في فضاء الطور يكون حجمها $H = h^3$ وتكون كثافة الجسيمات عند مستوى الطقة (i) في هذا الفضاء تساوي $\frac{Ni}{h^3}$ حيث Ni هو عدد الجسيمات التي طاقتها (ϵi)

وعموماً فان عدد حالات التكميم dgi (التحلل) في فضاء الطور الثلاثي الأبعاد هو

$$dgi = d^3\underline{r}\, d^3\underline{p} / h^3 \quad .. \quad (٣ - ٣٥)$$

وعليه فان عدد حالات التكميم المتاحة لمذبذب يتحرك ببعد واحد في المثال السابق يساوي $dgi = \frac{dxdpx}{h}$ ويقال لحالات التكميم هذه بأن لها زخم متجه قيمته تقع ضمن المدى $(\underline{p} + d\underline{p}),(\underline{p})$ ومحصور ضمن المتجهين $(\underline{r}),(d\underline{r} + \underline{r})$.

ولزيادة الايضاح يمكن مقارنة فضاء الطور بفندق نزلائه من الجسيمات ، وتقابل خلايا الطور بغرف الفندق . وان طوابق الفندق تقابل مستويات الطاقة . لذلك فان عدد خلايا الطور في أي طابق يمثل التحلل gi وبما ان بعض الخلايا مشغولة وبعضها فارغ وبمواقع مختلفة على غرار غرف طابق الفندق ، فبعضها أفضل من البعض الآخر (بنوعية الأثاث والسعة والموقع) كذلك فانها تتفاوت قليلاً في الأجرة ولكن للسهولة تؤجر الغرف بنفس السعر ، وهذا ما يقابله باختلافات طفيفة $(\Delta\epsilon)$ عن معدل طاقة الجسيمات (ϵ) لأن مستويات الطاقة غير محددة بدقة بل تتفاوت سعتها بمقدار $(\Delta\epsilon)$ بحيث $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}$ صغيرة جداً بالنسبة للوحدة ، لذلك فان جسيمات النظام تتوزع الى مجاميع عددها (M) بالتوزيع $(N_1, N_2 \ldots\ldots N_M)$ حيث(M) هو عدد مجاميع مستويات الطاقة .

(٣ - ٥) - الحالات المجهرية والحالات المنظورة :

Microstates and macrostates

ان مفهوم الحالات المجهرية (التفصيلية) والحالات المنظورة (الكبيرة المحسوسة) يلعب دوراً كبيراً في توضيح الميكانيك الاحصائي .

ويمكن توضيحها باللجوء الى فكرة سكان (Population) مجاميع خلايا فضاء الطور . فلو فرضنا أن (gi) تمثل عدد خلايا فضاء الطور التي تعود الى المجموعة(i) التي طاقتها ϵ_i وكما هي الحالة في غرف الفندق فبعضها مشغول وبعضها فارغ . وتعرف الحالة المنظورة (الماكروستيت Macrostate) للنظام ، بتحديد عدد نزلاء الخلايا في المجاميع (M) فهي تُحدَّد مثلا بتعين عدد الذرات في كل مجموعة من الخلايا

(أي $N_1, N_2 .. N_M$) ومن الواضح ان الحالة المنظورة هي توزيع (Distribution) في فضاء الطور ، فهي تعين مجموع الذرات وليست الكيفية التي تتوزع بها الذرات في كل مجموعة من الخلايا ، لذلك فهي تعرِّف (Define) الخواص المنظورة (القابلة للقياس) للنظام (غاز مثلاً) .

أما الحالة المجهرية (مايكروستيت Microstate) فهي تُعرَّف من تعين الكيفية التي تتوزع فيها الذرات بين خلايا فضاء الطور ، فهي تشبه احدى الكيفيات التي يتوزع فيها نزلاء كل طابق من الفندق .

ان الخواص القابلة للقياس (مثل الضغط ودرجة الحرارة) تعتمد على عدد الجسيمات التي تتواجد في خلايا فضاء الطور المختلفة اما الحالات المجهرية فهي تشير الى عدد الجسيمات وهويتها وبذلك فهي تعطينا تفاصيل اكثر من اللازم لغرض تعين الخواص المنظورة . وليس من الضروري ان يكون النظام بالحالة المجهرية الأكثر احتمالاً بسبب حركة الجسيمات المستمرة والتي تنقل النظام الى حالات مجهرية متغيرة باستمرار .

وبما اننا نقتصر في تحليلنا الى حالة الاتزان الاحصائي ، حيث تثبت فيها القيم القابلة للقياس تقريباً لاعداد هائلة من الحالات المجهرية ، لذلك يمكن القول **ان الحالة المنظورة الأكثر احتمالاً هي التي تحدث في حالة الاتزان الاحصائي** .

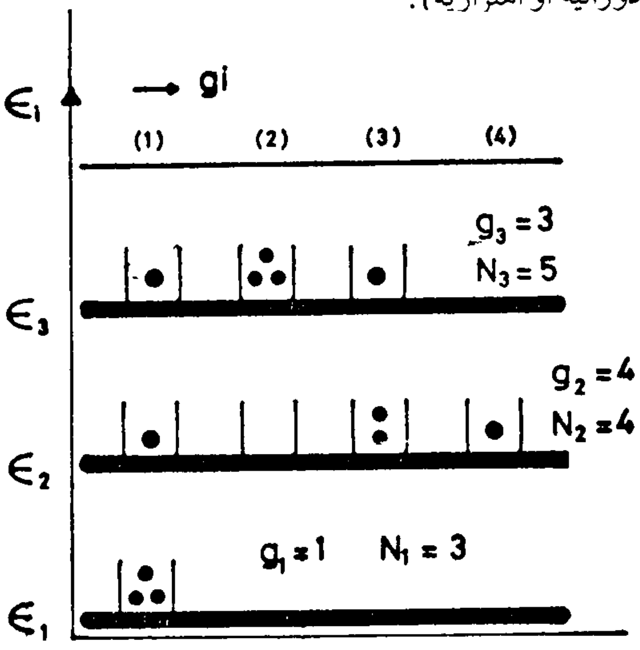
ولتوضيح ما ذكر أعلاه يمكن الرجوع الى المخطط (٣ ـ ٤) حيث تمثل مستويات الطاقة برفوف متفاوتة الارتفاع (ϵ_i) اما حالاتها المكممة (Energy quantum states) فتمثل بمجموعة صناديق على كل رف . اما التحلل(g_i) في المستوى (i) فيمثل بعدد الصناديق في ذلك الرف ، والجسيمات تمثل بعدد من الكرات مجموعها(N) . ويسمى عدد الكرات (N_i) في المستوى (i) بعدد الأشغال (Occupation number) . ومن الواضح ان مجموع الجسيمات (N) في النظام (ما عدا نظام الفوتونات) يساوي مجموع الجسيمات في مستويات الطاقة أي :

$$\sum_{i=o}^{i=M} N_i = N \qquad \ldots . (٣ - ٣٦)$$

وان مجموع الطاقة (ϵ) يساوي مجموع طاقة الجسيمات في النظام

$$\sum_{i=o}^{i=M} N_i \epsilon_i = \epsilon \qquad \text{(٣ - ٣٧)}$$

وقد يكون بعض هذه الطاقة كامنة مصدرها مجال تثاقلي او كهربائي او مغناطيسي (قوى محافظة Conservative Forces) والبعض الآخر طاقة حركية (انتقالية او دورانية او اهتزازية).



المخطط(٣ - ٤) - توضيح التحلل (gi) وعدد الأشغال (Ni) في مستويات الطاقة (ϵi) .

فاذا كانت الجسيمات طليقة فان طاقتها الكامنة تهمل وتسمى الطاقة الكلية للنظام حينئذٍ بالطاقة الداخلية (U)

$$\sum N_i G_i = U \qquad \text{(٣ - ٣٨)}$$

وهي تبقى ثابتة المقدار اذا كان النظام معزولاً (Isolated) .

ان النقطة المركزية في الميكانيك الاحصائي ؛ هو ايجاد التوزيع الأكثر احتمالاً (The most probable distribution) للنظام المعزول . ويتم ذلك في حالة الاتزان الاحصائي (الثرموداينميكي) - كما ذكرنا سابقاً - ومتى ما تم اشتقاق قانون التوزيع فاننا نتمكن أن نشتق منه الخواص المنظورة للنظام تحت الشروط التي تمليها المعادلات الثلاث الأخيرة .

امثلة محلولة

١ ـ صندوق مكعب الشكل طول ضلعه ١٠ سم يحتوي على غاز الهيليوم بدرجة ٣٠٠ ك ، فما مقدار العدد الكمي السيني لهذا النظام ؟

الحل :

$$E_X = \frac{1}{2} kT$$

$$= \frac{1}{2} \times 1.38 \times 10^{-16} \times 300 = 2.1 \times 10^{-14} ERG$$

وهي الطاقة الحركية السينية ولكن من المعادلة (٣ ـ ٢٦)

$$n_1 = \frac{a}{h} \sqrt{8mE_X}$$

$$= \frac{10}{6.6 \times 10^{-27}} \sqrt{8 \times 2.1 \times 10^{-14} \cdot 6.6 \times 10^{-24}} \approx 10^9$$

حيث m = ٦,٦ × ١٠

حيث $m = 6.6 \times 10^{-24}$ غم وهي كتلة ذرة الهيليوم .

لذلك فان مستويات الطاقة متقاربة جداً بحيث انه لو تغير n_1 بمقدار الوحدة $(dn_1 = 1)$ فان $d\epsilon_X$ يكون صغيراً جداً،وهذا يبرر اعتبار التغير في دالة الطاقة يكون بصورة متصلة (بالرغم من كونها مكممة) ويمكننا استبدال Σ باشارة التكامل ($\int$) .

٢ ـ غاز من الهيليوم حجمه ١ سم^3 بدرجة ٣٠٠ ك وضغط جوي واحد ، طاقته تقارب ١٠$^{-13}$ ارغ ، فما مجموع الحالات الكمية $N(\epsilon)$ التي تتراوح طاقتها بين الصفر و(ϵ) .

الحل :

من المعادلة (٣ ـ ٣١) يكون :

$$N(\epsilon) = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2}$$

ولكن من الثوابت في المسألة (١) للهيليوم والتعويض بالمعادلة نحصل (على فرض ان الضغط الجوي ١,٠٣ × ١٠^6 داين/ سم^2) $N(\epsilon) \approx 7 \times 10^{26}$

ولكن : $PV = NkT$

$\therefore N \approx 2.4 \times 10^{19}$ (جزيئة)

لذلك فان حالات الطاقة اكبر بكثير من عدد الجزيئات التي تشغلها الجزيئات .

٣ - برهن $0! = 1$

الحل :

$$N! = N(N-1)(N-2)\ldots$$

$$\therefore (N+1)! = (N+1)(N)(N-1)(N-2)\ldots$$

$$\therefore N! = (N+1)! \,/\, N+1$$

وبالتعويض عن $N = 0$ يكون $0! = 1$. وهناك تعريف رياضي اعم وأدق للمضروب $N!$ تعرفة الدالة :

$$N! = \int_1^{\infty} X^N e^{-x}\, dx$$

فاذا عوضنا $N = 0$ فان التكامل يؤدي الى الوحدة (راجع الملحق) .

٤ - اشتق توزيع بواسون (Poisson Distribution) باستخدام توزيع ذي الحدين :

الحل :

$$P(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} P^n (1-p)^{N-n}$$

لأن $p + q = 1$

فعندما $p << 1$ و $n << N$ فإن :

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)(N-2)\ldots\ldots(N-n+1)$$

وبما ان $N >> n$ نحصل

$$\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n$$

فلو وضعنا $y = (1-p)^{N-n}$ واخذ لوغاريتم الطرفين نحصل

$$\ln y = (N-n)\ln(1-p) \approx -PN$$

حيث

$$\ln(1-p) \approx -p \ , \ N-n \approx N$$

$$\therefore \ y \approx (1-p)^{N-n} \approx e^{-Np}$$

وتصبح دالة ذي الحدين بالصيغة

$$P(n) = \frac{N^n}{n!} p^n e^{-Np}$$

وتسمى هذه النتيجة بدالة توزيع بواسون .

تمارين الفصل الثالث

(١) عرف مايلي : الجسيمة المتميزة ، الجسيمة غير المتميزة ، خلية فضاء الطور ، الحالة المجهرية ، الحالة المنظورة ، التشتت ، التحلل ، الاحتمالية الثرموداينميكية .

(٢) كرتان مختلفتان وكرتان متماثلتان ، أريد صفهما بجميع الاحتمالات الممكنة ، فاحسب عدد هذه الاحتمالات (عدد الحالات المجهرية لهذه الحالة المنظورة والمسماة بالاحتمالية الثرموداينميكية) .

الجواب : $\frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!}$ ومقدارها ١٢

(٣) : جد قيمة $\sum_{0}^{5} i^2(i+1)$ ، $\frac{7!}{0!\,5!}$

(٤) ما هي مصادر الطاقة الداخلية لغاز جزيئاته ثنائية الذرة ؟

(٥) احسب قيمة (n) لذرة الاوكسجين المحصورة في صندوق مكعب

الشكل طول ضلعه ١ سم وان طاقته تساوي اوطىء طاقة لذرة الهيليوم محصورة في صندوق مكعب طول حرفه ٢ × ١٠^-١٠^م .

(الجواب : ١٠^٨^)

(٦) ضع جدولاً لقيم n_1, n_2, n_3 لاوطىء مستويات الطاقة الاثني عشر لجسيمة طليقة في وعاء حجمه (V) واحسب التحلل (gi) لكل مستوى وبين فيما اذا كانت مستويات الطاقة متساوية البعد عن بعضها البعض.

(٧) استخدم زهر النرد (الزار) ٢٨ مرة فحصلنا على عدد المرات التي ظهرت فيها الأوجه التالية : $N_1 = 5, N_2 = 5, N_3 = 5, N_4 = 6$

$N_5 = 3, N_6 = 4$

فبرهن ان المتوسط يساوي ٣,٣٢ (استخدم المعادلة ٣ ـ ٨)

(٨) إذا قذفت اربع عُملات متماثلة مراراً فإن أحد الوجهين قد يظهر (n) من المرات حيث n = صفر ، ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ وباحتمالية P(n) . فاحسب الاحتمالية لكل وضع ، واحسب معدل عدد ظهور احد الوجهين الى الاعلى .

الجواب : $P(n) =$ ، $\frac{١}{١٦}$ ، $\frac{٤}{١٦}$ ، $\frac{٦}{١٦}$ ، $\frac{٤}{١٦}$ ، $\frac{١}{١٦}$

$\bar{n}$ = المعدل = ٢

٩ ـ برهن ان مفكوك ذي الحدين $(p + q)^N$.

يعبر عنه بالعلاقة

$$\sum_{o}^{N} p(n) = (p+q)^N = \sum_{o}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

حيث n يمثل عدد الجسيمات باحتمالية p ، (N) مجموع جسيمات النظام .

١٠ ـ احسب التشتت لمئة عُملة متماثلة . الجواب : ٢٥

١١ ـ ثلاثة مستويات للطاقة ϵ_1 ، ϵ_2 ، ϵ_3 يحتوي المستوى الأول على ٤ جسيمات متماثلة وثلاث حالات طاقة والمستوى الثاني يحتوي على ١٠ جسيمات متماثلة و٤ حالات طاقة والمستوى الثالث على ٥ جسيمات متماثلة و ٦ حالات طاقة . مثل ذلك بمخطط . واذكر قيمة Ni ، gi لكل مستوى ومجموع طاقة النظام .

١٢ ـ استخدم دالة توزيع ذي الحدين بصيغتها $P(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\, p^n q^{N-n}$ للبرهنة ان ذروة قيمة $P(n)$ تتم عند القيمة :

$$n' = NP$$

حيث، $p + q = 1$

(تنويه للحل : خذ لوغاريتم الطرفين وعين $\frac{d \ln P}{dn}$ = صفر

واستخدم العلاقة $\frac{d \ln x!}{dx} \approx \ln x$ عندما تكون x اكبر من الوحدة) .

الفصل الرابع

الاحصاء الميكانيكي التقليدي

(٤ ـ ١) الاحتمالية الثرموداينميكية :

يسمى هذا النوع من الاحصاء احياناً الثرمودا ينميكس الاحصائي او احصاء ماكسويل ـ بولتزمان(M - B.)

(The Maxwell - Boltzmann statistics)

وهو يعالج بنجاح كبير العديد من المسائل الثرمودا ينميكية وبشمولية اكثر من النظرية الحركية. ويخضع لهذا النوع من الاحصاء الجزيئات الغازية ، تحت الضغوط الواطئة ، وكذلك الجسيمات النووية (مثل الالكترونات والنيوترونات) في درجات الحرارة العالية ، وهي تخضع للمعادلتين (٣ ـ ٣٦ ، ٣ ـ ٣٨) . فلو اخذنا Ni من المستويات في حالة التكميم (gi) والتي تمثل عدد خلايا فضاء الطور في المستوى(i) والتي طاقتها(ϵi) ، فان لكل جسيمة (gi) من الخيارات (Choices) لاشغال (gi) من حالات التكميم وهذا يصح أيضاً على الجسيمات الاخرى لذلك فان مجموع الطرق التي يمكن الى (Ni) من الجسيمات المتميزة ان تشغلها من بين gi من الخيارات (الحالات المكممة) ستكون (gi^{Ni}) وان هذه الكمية كبيرة في الجسيمات المتميزة . اما اذا كانت الجسيمات غير متميزة (جزيئات الغاز مثلا) ، فيجب حينئذ قسمة هذه الكمية بالمضروب ! Ni وذلك تجنباً لعد الحالات المتكررة .

لذلك فان عدد الطرق Wi التي يمكن ان تتوزع بها Ni من الجسيمات الغير متميزة(indistinguishable) من بين gi من الحالات المكممة (حالات الطاقة الواحدة) في المستوى (او المجموعة) (i) هي :

$$W_i = gi^{Ni} / Ni\ !$$

ففي المخطط (٣ ـ ٤) ، نجد

$$W_3 = \frac{81}{32},\ W_2 = \frac{40}{3},\ W_1 = 1$$

فلو وزعنا الجسيمات الى (M) مجموعة (M مستوى طاقة) . فان عدد الطرق

(Ω) الممكن ان نسلكها للحصول على نفس الحالة المنظورة (Macrostate) يساوي حاصل ضرب حدود من امثال $\frac{gi^{Ni}}{Ni!}$ لكل مستوى طاقة او مجموعة

$$\Omega = \frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \times \frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \cdots \frac{gi^{Nm}}{N_M!}$$

$$\Omega = \prod_{i=1}^{i=M} \frac{g_i}{Ni!} \quad \ldots\ldots (٤ - ١)$$

حيث $\prod$ يمثل ضرب الحدود .

اما للجسيمات المتميزة (Distinguishable) فإن : (٤ - ٢) . . .

$$\Omega = N! \prod \frac{gi^{Ni}}{Ni!}$$

فاذا كانت الجسيمات متميزة وكانت حالة الطاقة غير متحللة (Non - Degenerate) كما هي الحالة في الذرات في البلورة ، فان gi = I وتصبح (٤ - ٢) بالصيغة :

$$\Omega = N! / \prod_{i=I}^{i=M} Ni!$$

وتسمى (Ω) بالاحتمالية الثرموداينميكية Thermodynamic probablility لتلك الحالة المنظورة . وهي تعرف احياناً بانها تمثل عدد الحالات المجهرية التي تعود لتلك الحالة المنظورة ولعل ابسط مثال على ذلك هو وضع (N) جسيمة (كره مثلا) متميزة (مختلفة) في صف ، فهناك ! N من الكيفيات . اما لو كان فيها N_1 كرة متشابهة و N_2 كرة متشابهة من نوع آخر ، N_3 متشابهة من نوع ثالث . . الخ فإن عدد الكيفيات في التوزيع (أو الاحتمالية الثرموداينميكية) تتقلص فتصبح

$$\frac{Ni!}{\prod N_i!} = \frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3!}$$

فكلما كانت (Ω) كبيرة تكون احتمالية تواجد النظام المتكون من (N) جسيمة في تلك الحالة ، اكبر . ولقد ذكرنا بانه في النظام المعزول تكون (U) ، (N) . ثابتين . ولو فرضنا ان حجم النظام V ثابت ، فان حالة الاتزان تتم عندما تكون

Ω) او $Ln\,\Omega$ اقصاها ، وبعبارة اخرى فان $du = 0$ ، $dNi = 0$ ، $dLn\,\Omega = 0$ لأن $\sum Ni = N$ ، $\sum \epsilon i Ni = U$ ثابتين .

ولغرض اشتقاق توزيع ماكسويل - بولتزمان ، نستخدم المعادلة (٤ - ١) ونجد قيمتها العظمى ، بأخذ لوغاريتم الطرفين . وتقريبها باستخدام معادلة ستيرلنج (Stirling Formula) التالية :

$$Ln\,x\,! \approx x\,Ln\,x - x \qquad \ldots\ldots (٤ - ٣)$$

عندما تكون (X)) اكبر من الواحد

$$Ln\,\Omega = (N_1\,Lng_1 - N_1\,LnN_1 + N_1) + (N_2\,Lng_2 - N_2 LnN_2 + N_2) + \ldots$$

$$= \sum Ni\,Lngi - \sum NiLnNi + \sum Ni$$

$$Ln\,\Omega = \sum Ni\,Ln\,(gi / Ni) + N \qquad \ldots (٤ - ٥)$$

$$d\,Ln\,\Omega = \sum d\,(Ni\,Ln\,(gi / Ni) = \sum Ln\,(gi / Ni)\,dNi = 0$$

ولكن

$$\sum \epsilon i\,dNi = 0 \quad , \quad dN = \sum dNi = 0$$

$$\therefore \sum (Ln\,(gi / Ni) + Ln\,\alpha - \epsilon\,i\,\beta)\,dNi = 0$$

حيث $Ln\alpha$, β تسميان ثابتاً (لاكرانج)الافتراضين.وبما ان dNi لا يساوي صفراً ، لذلك فان

$$Ln\,(gi / Ni) + Ln\,\alpha - \epsilon\,i\beta = 0$$

اي ان

$$Ni = \alpha\,..\,gi\;\;e^{-\epsilon\,i\beta} \qquad \ldots\ldots (٤ - ٦)$$

وتسمى النتيجة الاخيرة دالة ماكسويل - بولتزمان .

كذلك

$$N = \sum Ni = \sum \alpha\,g_i - e - \epsilon\,i\,.\,\beta$$

$$\therefore \alpha = \frac{N}{\sum g_i e - \epsilon_i \beta} = \frac{N}{Z}$$

حيث :

$$Z = \sum g_i e - \epsilon_i \beta \qquad (٤ - ٧)$$

وتسمى Z بدالة الحجز (Partition Function) بالانكليزية أو جمع الحالات (Zustand Summe) بالالمانية .

وتعتمد (Z) على خواص النظام وعلى تركيبه المجهري . وان تعينها لنظام ما ، هو في غاية الاهمية . وعليه فان المعادلة (٤ - ٦) تصبح (٤ - ٨) . . .

$$Ni = \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon\,i\,\beta} \qquad \ldots\ldots\ldots (٤ - ٨)$$

(٤ ـ ٢) الانتروبي والاحتمالية الثرموداينميكية :

لقد وجد الطالب في دراسته للثرموداينمكس ، بان النظام المعزول يزداد فيه الانتروبي (S) عندما يمر النظام بعمليات غير عكسية ، وتصل قيمته الى ذروتها في حالة الاتزان . وكما ذكرنا سابقاً ، فان (Ω) هي ايضاً تبلغ ذروتها في حالة الاتزان لذلك فلا بد من علاقة تربط (Ω) مع (S) .

$$\therefore S = f(\Omega)$$

فلو تواجد نظامان (A) ، (B) في حالة تماس حراري ، فان الانتروبي لمجموعهما (S) يساوي $(S_A + S_B)$ لأنه كمية حجمية (Extensive) اما الاحتمالية الثرموداينميكية (Ω) للنظامين فتساوي $\Omega_A . \Omega_B$.

$$\Omega = \Omega_A . \Omega_B$$

ولكن : $S = S_A + S_B$

كذلك : $\therefore \quad f(\Omega_A \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B)$

ولكن الدالة الوحيدة التي تحقق هذه العلاقة تكون لوغاريتمية $S = k' \, Ln\, \Omega$ حيث k' كمية ثابتة . ولكن القانون الاول للثوموداينمكس لنظام مقفل $(dN = 0)$ يُعرِّف درجة الحرارة (T) بالصيغة $du = TdS - pdV$

$$\frac{I}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_v \qquad \ldots (٤ - ٩)$$

وبما ان U, S يمكن حسابها بطرق الميكانيك الاحصائي (كما سنرى) ، لذلك فان المعادلة (٤ ـ ٩) تعطينا درجة الحرارة الكلفنية . وهي بذلك تبين كيف ان النظام المنظور لدرجة الحرارة يدخل في الميكانيك الاحصائي .

ومن (٤ ـ ٥) نحصل

$$dLn\,\Omega = \sum Ln \frac{g_i}{N_i} \quad dN_i$$

كذلك :

$$Ln \frac{g_i}{N_i} = \beta \epsilon_i - Ln\, \alpha$$

$$\therefore \; d \,Ln\, \Omega = \sum \beta \epsilon i \, dNi - Ln\, \alpha \sum dNi$$

فنجد النتيجة :

$$d \ln \Omega = \beta \, du$$

$$\beta = \frac{\partial \, Ln\, \Omega}{\partial u} \quad \ldots . \; (٤ - ١٠)$$

ولكن

$$S = k' \; Ln\, \Omega$$

$$\beta = \frac{I}{k'} \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right) v = \frac{I}{k' T}$$

ولغرض اكتشاف هوية الثابت k' نفترض (N) جزيئة من غاز مثالي تشغل حيزاً صغيراً (V) ، وان نفس العدد من هذه الجزيئات جُعل يشغل حجماً اكبر (V_0) ، لذلك فان الاحتمالية النسبية لايجاد جزيئة واحدة في الحجم الصغير بدلا من الحجم الكبير تساوي $\frac{V}{V_0}$ ، وان هذه الاحتمالية لجزيئتين تساوي $\left(\frac{V}{V_0}\right)^2$ والى N جزيئة تساوي $\left(\frac{V}{V_0}\right)^N$ اي ان

$$\frac{\Omega}{\Omega_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^N$$

$$\therefore \quad Ln\Omega - Ln\, \Omega o = N\, (LnV - Ln\, Vo)$$

$$S - So = k' N\, (LnV - Ln\, Vo)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right) T = k' \frac{N}{v}$$

وةلكن (من معادلات ماكسويل في الثرموداينميكس)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) T = p / T$$

$$\therefore \quad \frac{p}{T} = k' \frac{N}{V}$$

ولكن معادلة الغاز المثالي :

$$\therefore \frac{p}{T} = k \frac{N}{V}$$

$$\therefore k' = k = \text{BOLTZMANN'S CONSTANT}$$

أي ان k' هو ثابت بولتزمان (k) وعليه يكون :

$$\beta = \frac{I}{kT} \qquad \ldots\ldots (٤ - ١١)$$

كذلك : (٤ - ١٢) ....

$$Ni = \frac{N}{Z} gi \exp(-\epsilon_i / kt)$$

$$S = k \, Ln\, \Omega \qquad \ldots\ldots (٤ - ١٣)$$

$$Z = \sum gi \quad Exp - (\epsilon i / kT) \qquad \ldots\ldots (٤ - ١٤)$$

وتسمى الكمية $Exp - \epsilon i / kT$ معامل بولتزمان ، وهي دالة كثيرة التكرار في مختلف الحقول العلمية . وهي دالة سريعة التناقص مع انخفاض (T) وزيادة(ϵi). ونظراً لاحتواء الكمية (Z) اهم المعلومات الاحصائية عن جسيمات النظام،لذلك فمن المفيد ان نعبّر عن مختلف الاحداثيات الثرموداينميكية بدلالة(Z) .

فلو فاضلنا (٤ ـ ١٤) . بدلالة (T) تحت حجم ثابت نحصل :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v = \sum gi \frac{\epsilon i}{kT^2} \; Exp - (\epsilon i / kT)$$

$$= \frac{I}{kT^2} \sum gi \; \epsilon i \; \exp - \epsilon i / kT$$

$$= \frac{Z}{NkT^2} \sum \epsilon i \; Ni = \frac{ZU}{NkT^2}$$

$$\therefore U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v \qquad \ldots\ldots (٣ - ١٥)$$

حيث U هي الطاقة الداخلية . ولكن :

$$\frac{Ni}{gi} = \frac{N}{Z} \cdot \exp - \left(\frac{\epsilon i}{kT}\right),$$

$$kLn\Omega = S$$

وان :

$$Ln\Omega = \sum Ni \; Ln \frac{gi}{Ni} + N$$

$$\therefore \; S = k \sum Niln\,(gi / Ni) + kN$$

$$= k\,Ln \frac{Z}{N} \sum dNi + \frac{I}{T} \sum \epsilon iNi + kN$$

$$\therefore S = kN \; Ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + kN \qquad \ldots\ldots (٤ - ١٦)$$

ومن القانون الأول للثرموداينميكس لنظام مفتوح يكون :

$$Tds = du + p\,dv - \mu\,dN$$

حيث μ يسمى الجهد الكيميائي الجزئي (Chemical Potential)

$$\therefore P = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,N} + T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T,N}$$

$$= -\left[\frac{\partial}{\partial v} (u - Ts)\right]_{T,N}$$

وتسمى الكمية (u - Ts) دالة هلمهولتز (F) او دالة الطاقة الحرة :

$$\therefore \; F = u - Ts$$

$$\therefore dF = du - Tds - sdT$$

ومن القانون الأول للثرموداينميكس اعلاه :

$$dF = -\,pdv - sdT + \mu dN$$

ومن هذه المعادلة نحصل :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T,N}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \cdots\cdots (٤ - ١٧)$$

$$\mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,v}$$

$$\therefore F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v,N}$$

$$\therefore U = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)\left(\frac{F}{T}\right)_{v,N}$$

ولكن :

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial T}\right)_{T,N}$$

$$\therefore F = -NkT \,, Ln \quad Z \quad \cdots\cdots (٤ - ١٨)$$

وبالتعويض عن قيمة U,S بدلالة Z نحصل كذلك على :

$$P = NkT\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial v}\right)_{T,N} \quad \cdots\cdots (٤ - ١٩)$$

كذلك تكون :

$$\mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT\, Ln\, Z \quad \cdots\cdots (٤ - ٢٠)$$

$$\therefore Ln\, Z = -\mu / kT ، 1 / z = \epsilon xp - \mu / kT$$

$$\therefore \frac{Ni}{gi} = N \quad exp\left(\frac{\mu - \epsilon i}{kT}\right) \quad \cdots\cdots (٤ - ٢١)$$

حيث تمثل النسبة $\frac{Ni}{N}$ معدل العدد الكسري للجسيمات في المستـوى i ، كذلك $\frac{Ni/N}{gi}$ هو الـكسر النسبـي للجسيمات لحالـة الطاقـة الواحـدة في أي مستوى .

(٤ - ٣) التفسير الاحصائي للشغل والحرارة :

لقد ذكرنا في هذا الفصل بأنه في حالة الاتزان لعدد كبير من الجسيمات (N) الغير متميزة والشبه مستقلة في حيز صغير مكعب الشكل حجمه V وطول حرفه a فان توزيع الطاقة للجسيمات يمثل بالمعادلة :

$$\epsilon i = ni^2 \;.\; \pi^2\hbar^2 / 2ma^2$$

$$= \left(\frac{ni^2 \;.\; \pi^2\hbar^2}{2m}\right) \;.\; V^{-2/3}$$

فاذا ثبتنا ni^2 وأخذنا لوغاريتم الطرفين لمستوى الطاقة ϵi نحصل :

$$Ln\epsilon i = Ln\,(\pi^2\hbar^2/2m) + Lni^2 \quad ni^2 - 2/3 \;\; Lnv$$

$$\therefore \frac{d\epsilon i}{\epsilon i} = -\frac{2}{3}\;\frac{dv}{v}$$

$$\therefore d\epsilon i = -\frac{2\,\epsilon i}{3}\;.\;\frac{dv}{v}$$

ولكن

$$\sum Ni\epsilon i = U$$

$$\therefore \sum Nid\epsilon i = -\frac{2\,U}{3}\;\frac{dv}{v}$$

ولكن للغاز المثالي : (الفصل الأول) $P = \frac{2}{3}\;\frac{U}{V}$

$$\therefore \sum Nid\epsilon i = -\;pdv = -\,dW \qquad \ldots\ldots (٤ - ٢٢)$$

أي أن تغيّر الحجم المسبِّب للشغل يؤدي الى تغير قيمة طاقة مستويات الطاقة بدون ان يؤثر على عدد نفوس تلك المستويات . وبما ان : $U = \sum N_i \epsilon_i$

$$\therefore dU = \sum N_i d\epsilon_i + \sum \epsilon_i dN_i$$

$$= - dW + \sum \epsilon_i dN_i$$

$$\therefore dQ = du + dW = \sum \epsilon_i dN_i \quad \ldots\ldots (٤ - ٢٣)$$

لذلك فان التغيرات الحرارية ، تؤدي الى تغيّرات في توزيع الجسيمات بين مستويات الطاقة بدون تغيّر في قيمة طاقة تلك المستويات .

(٤ - ٤) - بعض تطبقات احصاء (ماكسويل - بولتزمان) :

(١) اشتقاق خواص الغاز الآحادي الذرة (الغاز المثالي) :

يمتلك الغاز المثالي طاقة حركية انتقالية فقط ، ولقد بيّنا في المعادلة (٣ - ٢٩) بأن الغاز الذي يشغل حيزاً كبيراً تتقارب فيه مستويات الطاقة بحيث يمكن اعتبار دالة الطاقة (g_i) متصلة ، ويمكننا ان نعوّض عن التحلل (g_i) بالكمية $g(\epsilon)d\epsilon$ وهي تمثل عدد الجزيئات التي طاقتها تنحصر بين (ϵ), $\epsilon + d\epsilon$ ومن معادلة (٣ - ٣٢) نحصل :

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi v}{h^3}(2m^3)^{1/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

$$Z = \sum g_i \exp - (\epsilon_i / kT = \int_0^\infty g(\epsilon) \exp - \frac{\epsilon_i}{kT}) d\epsilon$$

$$= \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^\infty \epsilon_i^{1/2} \operatorname{Exp} - \frac{\epsilon_i}{kT} d\epsilon$$

$$Z = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \cdot \frac{1}{2} \left[\pi (kT)^3\right]^{1/2}$$

وبالتبسيط يكون :

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \qquad (٤ - ٢٤)$$

$$\therefore \mathrm{Ln}Z = \mathrm{Ln}V + \tfrac{3}{2}\mathrm{Ln}T + \tfrac{3}{2}\mathrm{Ln}\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \mathrm{Ln}Z}{\partial T}\right)_V = \tfrac{3}{2}\frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial \mathrm{Ln}Z}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}$$

$$\therefore U = NkT^2(\tfrac{3}{2})\frac{1}{T} = \frac{3}{2}N\ kT \quad \ldots\ldots (٤ - ٢٥)$$

ولكن

$$p = \frac{2}{3}\frac{U}{V}$$

$$p = \frac{NkT}{V} \quad \ldots\ldots (٤ - ٢٦)$$

كذلك نحصل مباشرة على :

$$S = C_v\mathrm{Ln}T + R\,\mathrm{Ln}V + R\mathrm{Ln}\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{N_0h^3} + \frac{5R}{2} \quad \ldots\ldots (٤ - ٢٧)$$

للمول الواحد ، أو :

$$S = R\mathrm{Ln}(VT^{3/2}) + S_0$$ (معادلة ساكور - تترود) . . . . . (٤ - ٢٨)

ولقد سبق واشتققنا بعض العلاقات الأخيرة بواسطة النظرية الحركية للغازات ، ولكن تلك النظرية عجزت عن اعطاء القيمة المطلقة للانتروبي (S_0) بدلالة الكمية القابلة للقياس . أما الميكانيك الاحصائي فلقد اشتق هذه الكميات بطريقة مستقلة وبعمق أكبر .

(٢) مبدأ تسوى اقتسام الطاقة :

Equipartition of energy principle

لقد تطرقنا الى هذا المبدأ في الفصل الأول وبصورة اولية وكان فيها الكثير من

الحدس ، ولم نتمكن من معرفة أي أنواع من الطاقة يشملها هذاالمبدأ،لأن بعض أشـكال الطاقـة كامنـة مصدرهـا قوى محافظـة (مثـل المجـالات التشـاقلية والكهرومغناطيسية)حيث تعتمد الطاقة هذه على الاحداثي المتغير ، اما البعض الآخر فيعتمـد على مربـع الاحداثـي (مثـل الطاقـة الحـركية الـدورانية والانتقـالية والاهتزازية) لذلك فأي من أشكال هذه الطاقـة يشملـه مبـدأ تسـاوي اقتسـام الطاقة ؟. ولقد أجاب على ذلك الميكانيك الاحصائي . فلوكانت طاقة الجزيئة(ϵ) تتكون من عدد من الحدود ، حيث أن هذه الحدود ... $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \ldots$ تعتمد عموماً على عدد من الاحداثيات (مثل مركبات السرعة والارتفـاع الشاقـولي في المجـال التشـاقلي ، والـزاوية التـي تصنعهـا الجزيئـة الثنـائية القطـب في المجـال الكهربائي . . الخ) ، لذلك :

$$Z = \sum \text{Exp} - \epsilon / kT = \sum \text{Exp} - \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \ldots)}{kT}$$

$$= Z_1 . Z_2 . Z_3 \ldots$$

ولكن متوسط الطاقة للجسيمة : $\beta = \frac{I}{KT}$ ، $\frac{U}{N} = \bar{\epsilon}$

$$\therefore \bar{\epsilon} = kT^2 \left(\frac{\partial \text{Ln } Z}{\partial T}\right)_v = - \frac{\partial \text{Ln } Z}{\partial \beta} \quad \ldots\ldots\ldots (٤ - ٢٩)$$

فلو فرضنا ان كل حد من حدود الطاقة (ϵ) يعتمد على مربع المتغير(X) ، وهي دالة متصلة الى (X) بحيث يمكن تمثيلها بالصيغة (ax^2) فأن :

$$\epsilon_f = a_1 X_1^2 + a_2 X_2^2 + \ldots a_f x_f^2$$

$$\therefore Z = \int_0^\infty \text{Exp} - a_1 X_1^2 \beta . dX_1 \int_0^\infty \text{Exp} - a_2 X_2^2 \beta . dX_2 \ldots \int_0^\infty \text{Exp} -$$

$$a_f X_{f^2} \beta d X_f \leftarrow a_f X_f{}^2 \beta d X_f$$

$$= \beta^{\frac{-F}{2}} K_1 K_2 \cdots K_f$$

حيث K_f ثابت لا يحتوي على β حيث : $\frac{I}{kT} = \beta$

$$\therefore \bar{\epsilon} = -\frac{\partial \operatorname{Ln} Z}{\partial \beta} = \frac{f}{2\beta} = \frac{f\,kT}{2} \qquad \ldots\ldots (٤ - ٣٠)$$

ان هذه النتيجة الرائعة لا يمكن الوصول اليها لو كانت الحدود خالية من مربع الاحداثي المتغيّر ، او كانت الدالة غير متصلة (الطاقة المكممة) لذلك فان مبدأ تساوي اقتسام الطاقة ينص على ما يلي :

(النظام الذي يحتوي على عدد كبير من الجسيمات الغير متميزة والشبه المستقلة بحيث ان طاقتها يعبّر عنها بمجموع من الحدود (f) المربعة وكانت في حالة اتزان فان متوسط الطاقة للجسيمة الواحدة تساوي ($\frac{1}{2}$ fkT) .

لذلك فان هذه الشروط لا تنطبق على الطاقة الكامنة التثاقلية او الكهرومغناطيسية لأن الطاقة دالة خطية الى المتغير (X).وكذلك للطاقة الدورانية والاهتزازية وطاقة التهيج الالكتروني للجزيئات ؛ لأن طاقتها مكممة (الدالة غير متصلة) اضافة الى ان طاقة هذه الحالات الأخيرة لا تكون دالة بسيطة لدرجة الحرارة (T) .

(٣) اشتقاق قانون ماكسويل لتوزيع السرعة :

لو رجعنا الى المعادلة (٣ ـ ٤٥)

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i \operatorname{Exp} - \epsilon_i / kT$$

وكذلك المعادلة :

$$dN(\epsilon) = g_i = g(\epsilon)\, d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \epsilon^{1/2}\, d\epsilon$$

واستعضنا عن Ni بدلالة dN (ϵ) فان :

$$dN(\epsilon) = \frac{N}{Z} \cdot \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \epsilon^{1/2} \operatorname{Exp} - \epsilon_i / kT\, d\epsilon$$

وبما ان الغاز مثالي بالفرض ، فيكون Z (٤ ـ ٢٤) .

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$$

$$\therefore \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \epsilon^{1/2} \, Exp - \epsilon i / kT \ldots\ldots \quad (٣١ - ٤)$$

وهي تمثل معادلة ماكسويل لتوزيع طاقة الجزيئات . أما اذا اردنا تحويلها بدلالة الانطلاق (Speed) فنعوض عن $dN(\epsilon)/d\epsilon$ بالمقدار المكافىء

$$\frac{1}{mc} \frac{dn(c)}{dc}$$

لأن : $\epsilon = \frac{1}{2} mc^2$

$$\frac{dN(c)}{dc} = \frac{dN(c)}{d\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dc} \quad , \quad mc = \frac{d\epsilon}{dC}$$

$$\therefore \frac{dN(c)}{dc} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 \, Exp - \frac{m c^2}{2kT} \quad . \quad (٣٢ - ٤)$$

وهي تمثل معادلة ماكسويل لتوزيع السرع ، ولقد اشتق ماكسويل هذه العلاقة عام ١٨٥٧ ، بطريقة مغايرة وجدها القارىء في الفصل الأول .

(٤) المعادلة المروازية (Barometric Equation)

وهي معادلة تربط العلاقة بين الضغط الجوي والارتفاع ودرجة الحرارة للهواء الجوي. ولقد أمكن اشتقاقها بسهولة في الثرمودواينميكس اما اشتقاقها بطريقة الميكانيك الأحصائي على جزيئات الهواء الجوي ، ففيه شيء من الصعوبة ، وسوف نشتقها باسهل الطرق .

ان جزيئة الغاز على ارتفاع (Z) فوق سطح الأرض تتكون طاقتها من طاقة كامنة (mg Z) تثاقلية ، ومن طاقة حركية إنتقالية ($\frac{1}{2} mc^2$) فاذا اخذنا مقطعاً افقياً من الهواء مساحته (dA) حيث $dA = dXdy$ فان :

$$\epsilon = \frac{1}{2} mC^2 + mgZ = \frac{1}{2} mu^2 + \frac{1}{2} m V^2 + \frac{1}{2} m W^2 + mg Z$$

فاذا افترضنا ثبوت درجة الحرارة (T) فان :

$$Z = \sum gi \quad Exp - (\epsilon i / kT)$$

$$= \frac{dXdydZdpx\, dpy\, dpz \;\; Exp\text{-}\, \epsilon i / kT}{h^3}$$

لأن عدد خلايا الطور تساوي :
$$gi = \frac{dxdydzdpx\, dpy\, dpz}{h^3}$$

حيث (h^3) يمثل حجم الخلية الواحدة في فضاء الطور، $p = mc$، $d_{px} = m\, d\, u$ . . . الخ

$$. \; . \; Z = \frac{m^3}{h^3} \iint dxdy \,.\, \int_0^\infty Exp\text{-}mgz/kT\, dz \int_0^\infty Exp\text{-}\frac{mu^2}{2kT} du \int_0^\infty Exp - (\frac{mv^2}{2kT}) dv \int_0^\infty$$

$$Exp\text{-}\frac{mW^2}{2KT}\, dW$$

$$= \frac{m^3}{h^3}\; A\; (\frac{kT}{mg}) \quad . \; (\frac{2\pi kT}{m})^{3/2}$$

حيث :
$$\int_0^\infty Exp - aX^2 dx = \frac{1}{2} \quad (\frac{\pi}{a})^{1/2},\; A = \iint dXdy$$

ولو عوضنا عن gi بالمقدار dgi و Ni بالمقدار $dN(\epsilon)$ حيث dgi عدد خلايا فضاء الطور المحصورة بين مستوى الطاقة ϵ ، $(\epsilon + d\,\epsilon)$ فان :

$$dNi = \frac{N}{Z}\; dgi \;.\; Exp - \epsilon i / kT$$

$$= \frac{Nh^3 mg}{m^3 AkT} (m / 2\pi kT)^{3/2} \quad \frac{dxdydzdpx \;.\; dpy\; dp_Z}{h^3}\, exp - \epsilon i/kT$$

السرع ، فان :

$$= \frac{Nmg}{AkT} \;.\; (\frac{m}{2\pi kT})^{3/2}\; Exp\text{-}\, \epsilon i / k\, T\, dx\, dy\, dz\, du\, dv\, dw$$

ولحساب التوزيع العددي للجزيئات مع الارتفاع لتشمل جميع السرع فان :

$$(dNZ) = \frac{Nmg}{AkT} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mgz}{kT}} \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty -\frac{m}{2kT} (u^2 + v^2 + w^2)$$

mgz kT dx dy dz

$$(dN\,Z) = \left(\frac{Nmg}{AkT}\right) e^{-mg\,Z/kT} . dx\,dy\,dz$$

وبما ان الكثافة الجزيئية :

$$\frac{dN(Z)}{dxdydz} = n$$

$$\therefore n = \frac{Nmg}{AkT} e^{-mgz/kT}$$

$$n = n_0 \, e^{-mgz/kT} \quad \ldots\ldots (٤ - ٣٣)$$

حيث $n = no$ عند سطح الأرض $(Z = o)$

ولقد استخدم العالم الفرنسي (جين بيرين ١٩٠٩) هذه المعادلة لاستخراج عدد أفوكادرو للمحاليل الغروية .

وبما ان $n = p / kT$ لذلك فان المعادلة (٣ - ٧٠) تصبح :

$$p = P_0 \, e^{-mg\,Z/kT} \quad (٤ - ٣٤)$$

وهي المعادلة المروازية لجو تثبت فيه درجة الحرارة (جو آيزوثرمي) وهي تسمى احياناً معادلة الأجواء (Equation of atmospheres)

(٥) اشتقاق معادلة كلاوزيوس ـ كلابيرون احصائياً :

لقد اشتقت معادلة كلاوزيوس ـ كلابيرون في الثرموداينميكس باستخدام نوع من دورة كارنو ، وتعتبر هذه المعادلة من أكثر المعادلات الثرموداينميكية فائدة ولا سيما في عمليات التكثيف والانجماد والتسامي في الجو الأرضي . وهي تعطينا العلاقة بين ضغط بخار المادة ودرجة حرارة تحولها ، عندما ينصهر او يتبخر او يتسامى الجسم . ويعبر عنها بالعلاقة المألوفة :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \qquad \ldots\ldots (٤ - ٣٥)$$

حيث (L) هي الحرارة الكامنة للتحول V_2, V_1 حجم وحدة الكتل من المادة عندما تتحول من الحالة الأولى (V_1) الى الحالة الثانية (V_2) فقد تكون لوحدة الكتل (غم او كغم) او (مول) ، p ضغط البخار المشبع بدرجة (T) ، ويقاس بوحدات نيوتن / م٢ .

ففي حالة تبخر الماء مثلاً فان :

$$V_2 = 1671 \frac{Cm^3}{gm} \ , \ V_1 = 1\ Cm^3 / gm$$

وعليه يمكن اهمال (V_1) مقارنة بـ(V_2) :

$$\therefore \frac{dP_v}{dT} = \frac{L_v}{Tv_2} \qquad \ldots\ldots\ldots (٤ - ٣٦)$$

ولكن :

$$\rho = \frac{P}{rT} = \frac{1}{V_2}$$

حيث(ρ) كثافة البخار ، r (ثابت الغاز للكيلوغرام) ، V_2 (م٣/ كغم) على فرض ان بخار الماء يخضع لقانون الغازات ، فتصبح (٤ - ٣٦) .

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{L_v}{r} \cdot \frac{dT}{T^2} \qquad \ldots\ldots\ldots (٤ - ٣٧)$$

فاذا اعتبرنا Lv ثابتة مع (T) فيمكن تكامل المعادلة الأخيرة لايجاد العلاقة بين ضغط بخار الماء المشبع ودرجة حرارته (T) . وسوف نستخدم احصاء ماكسويل - بولتزمان بطريقة تقريبية لاشتقاق المعادلة اعلاه ، فلو أخذنا حجمين متساويين من وعاء مقفل فيه سائل متزن مع بخاره بدرجة (T) يحتوي البخار على (Nv) جزيئة والسائل على (Nl) جزيئة ، فاذا اعتبرنا البخار غاز مثالي طاقته المميزة Ev تقارب kT فان الطاقة الكامنة (El) لجزيئات السائل تزيد كثيراً على Ev وتكون سالبة بسبب قوى التجاذب الجزيئية . فلو اعتبرنا البخار والسائل نظامين منفصلين ولكن

متزنين بدرجة حرارة (T) فان :

$$\frac{Nv}{Nl} = \frac{e^{-Ev/kT}}{e^{-El/kT}} = e^{-(Ev - El)/kT} \approx e^{-E/kT}$$

لأن : $\therefore \; -E \approx El$

$$\therefore Nv = Nl \, e^{-E/kT}$$

وبضرب الطرفين في $\frac{kT}{V}$ نحصل :

$$Nv \cdot \frac{kT}{V} = \frac{Nl\,kT}{V} e^{-E/kT}$$

$$\therefore P_v = \frac{Nl\,kT}{V} e^{-E/kT}$$

لأن $P = \frac{NkT}{V}$ للغاز المثالي :

$$\therefore \frac{dP_v}{dT} = \frac{P_v}{T} \frac{(I + E)}{kT} \approx \frac{PvE}{kT^2}$$

لأن E اكبر بكثير من kT بالفرض .

وباستخدام معادلة الغاز المثالي ، نحصل على المعادلة (٣ ـ ٧٣)

$$\therefore \frac{dP_v}{dT} = \frac{NvE}{T.V} = \frac{Lv}{TV}$$

حيث $Lv = NvE$, Nv عدد جزيئات وحدة الكتل .

(٦) ـ قاعدة العشرة درجات : (The ten degrees rule)

من القواعد المعروفة لدى علماء الكيمياء والأحياء بالخبرة ، بان التفاعل الكيميائي يتضاعف تقريباً كلما ارتفعت درجة الحرارة ، بمقدار (١٠ س°) وان الزيادة الفعلية تعتمد على طبيعة المواد المتفاعلة وعلى درجة الحرارة . وان اساس

هذه القاعدة ينبع من اعتماد التفاعل على عامل (بولتزمان)($e^{-E/kT}$) حيث (E) في هذه الحالة تسمى طاقة التنشيط Activation energy(E) المميزة للكثير من التفاعلات الكيميائية والتي تقارب الكترون فولط واحد تقريباً للمول الواحد . ففي التفاعل n_A جزيئة من المادة (A) مع n_B جزيئة من المادة (B) لتكوين المركب AB حيث :

$$A + B \longrightarrow AB$$

تكون سرعة التفاعل (R) يعبر عنه بالمعادلة :

$$R = k_f n_A n_B e^{-E_0/kt} \qquad \ldots . (٤ - ٣٨)$$

Kf يسمى معامل التفاعل ويعتمد على درجة الحرارة ولكنه لا يتغير بالسرعة التي يتغيّر بها معامل (بولتزمان) مع درجة الحرارة . فمثلاً تبلغ قيمة $\frac{E_0}{kt}$ قرابة (٣٠) في درجة ٤٠٠ ك فاذا ارتفعت درجة الحرارة بمقدار (δT) فان $\frac{E_0}{k(T + \delta T)}$ تقارب $\frac{E_0}{kT}\left(1 - \frac{\delta T}{T}\right)$ أي ان اس القوة قد تغيّر بمقدار $30 \frac{\delta T}{T}$. أي انه لو تغيرت درجة الحرارة بمقدار ١٪ فان قيمة التغير يساوي ٣٠٪ ، لذلك فان النسبة بين التفاعل عند $T + \delta T, T$ يعبر عنها بالعلاقة :

$$\frac{R(T + \delta T)}{R(T)} \approx e^{30\delta T/T} \qquad \ldots \ldots (٤ - ٣٩)$$

فلو تضاعفت سرعة التفاعل في درجة ٤٠٠ ك فان δT تقارب (٩) س° . ومن هنا جاءت قاعدة العشر درجات .

ان اعتماد التفاعلات الكيميائية (ولا سيما في الكائنات الحية) على درجة الحرارة بهذه الحساسية ، جعل الكثير من الكائنات الحية تنقرض ولا سيما ذوات الدم البارد ، لأنها لم تتمكن من التكيف لارتفاع او انخفاض درجات الحرارة في الجو الارض عبر العصور الجيولوجية السحيقة ، وخاصة في الحقب الجليدية المتأخرة والتي أدت الى نشوء الانسان .

(٧) - النظرية البارامغناطيسية :

اذا سلط مجال مغناطيسي شدة تدفقه (B) على مادة ما فان مستوى افلاك الالكترونات سوف تدور (Precess) ويتغير الزخم الزاوي للالكترون بحيث ان العزم المغناطيسي للذرة سوف يتقلص وتصبح الذرة دايا مغناطيسية (عكسية التمغنط) اي ان المادة تتمغنط بالاتجاه المعاكس للمجال الخارجي الممغنط وهذا يحصل خاصة في المواد التي تكون فيها جميع المدارات الداخلية مشغولة بالالكترونات ومتناظرة . ويكون عزمها المغناطيسي صغيراً بصورة عامة . ومن المتوقع ان هذه المواد لا تتأثر بالحرارة او التفاعلات الكيميائية ، وخير مثال على هذه المواد هو (البزموث) . اما ذرات الأتربة القلوية والمواد الحديدية فان لذراتها عزم مغناطيسي دائمي خاص بها ، بسبب كون مدارات الكتروناتها الداخلية غير مكتملة الامتلاء بالالكترونات ، لذلك فان هذه المواد تنتظم مع المجال المغناطيسي الخارجي وتقوّيه ، وتسمى هذه المواد (البارامغناطيسية) ، وبما ان هذه العملية تشمل دوران الذرة بأكملها عند التمغنط فان هذه الذرات تتأثر بالحرارة والتفاعلات الكيميائية مثل سائل الاوكسجين .

وتتواجد ظاهرة الدايامغناطيسية في جميع الذرات ولكنها لا تبرز احياناً في بعضها بسبب ظاهرة البارامغناطيسية المتغلبة عليها . فاذا دار الكترون حول نواة الذرة او حول نفسه ، فانه يكافىء صدفة مغناطيسية (Magnetic Shell) عزمها المغناطيسي (μ) يساوي ($\pi r^2 I$) حيث(r) هو نصف قطر الدوران ، (I) التيار الالكتروني ، حيث :

..... (٤ - ٤٠)

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e}{\frac{2\pi r}{v}} = \frac{eV}{2\pi r}$$

(e) هي شحنة الالكترون V سرعة المماسة T مدة الدوران . وبما ان نظرية التكميم للزخم الزاوي (P) حسب نظرية (بور) يعبر عنه بالعلاقة

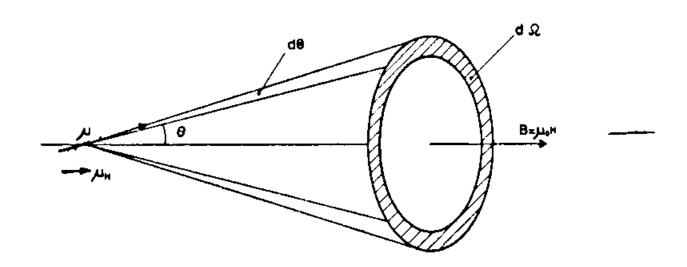
$$P = i\hbar = mV.r \qquad \text{.... (٤ - ٤١)}$$

(i) عدد صحيح موجب (١، ٢، ٣.......)

$$\therefore \mu = \pi r^2 I = \frac{rev}{2} = \frac{i(e\hbar)}{2m} = i\mu_B \quad \ldots\ldots (٤ - ٤٢)$$

ويسمى $\mu\beta$ (مكنتون بور) وقيمته ٠,٩٢٧٤ × ١٠ ـ٢٣ امبير / م٢ .

ولكي نعالج النظرية البارامغناطيسية ولتفسير قانون (كوري) التجريبي ، سوف نأخذ غازاً بارامغناطيسياً (مثل O_2) مع إهمال قوة التأثيرات الجزيئية ـ وهذا ما تبرره التجربة ـ ونضعه في مجال مغناطيسي شدة تدفقه (B) ويصنع زاوية (Θ) مع اتجاه العزم المغناطيسي (μ) فان عزم القوة (τ) المؤثرة عليه هو $\tau = \mu B \sin \Theta$ وان الشغل المصروف (الطاقة الكامنة المغناطيسية E) لتدوير الجزيئة من زاوية صفر الى (Θ) يساوي :



المخطط (٤ - ١) العزم المغناطيسي (μ) دالة متصلة

$$E = \int_0^{\Theta} \tau \, d\Theta = \mu B \int_0^{\Theta} \sin\Theta d\Theta = -\mu B \cos\Theta \quad \ldots (٤ - ٤٣)$$

فلو اخذنا الاحصاء التقليدي ، فانه يفترض ان طاقة الجزيئة (E) هذه هي دالة متصلة للزاوية (Θ) وتتراوح هده الزاوية من (صفر) الى (π) كما من المخطط (٤ ـ ٨) لذلك فان :

$$Z = g_i e^{-E/kT}$$

$$Z = e^{\mu\beta \cos\Theta / kT} . d\Omega$$

حيث dΩ عنصر الزاوية المجسمة المحصورة بين Θ ، Θ + dΘ حيث :

$$d\Omega = 2\pi \sin\Theta \, d\Theta = dg_i$$

$$\therefore Z = 2\pi \int_0^{\pi} e^{-\mu B \cos\Theta / kT} \sin\Theta d\Theta = 4\pi \left(\frac{kT}{B\mu}\right) \sinh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

ولكن :

$$\therefore N_i = \frac{N}{Z} e^{-E_i/kT}$$

ولوحدة الحجوم يكون :

$$n_i = \frac{n}{Z} e^{-E_i/kT}$$

ولحساب معدل العزم المغناطيسي الموازي للمجال ($\bar{\mu}_H$) لهذه الجزيئات فان :

$$\bar{\mu}_H = \frac{1}{Z} \int_0^{\pi} \mu \cos\Theta\, e^{-\mu\beta \cos\Theta / kT}\, 2\pi \sin\Theta\, d\Theta$$

$$= \mu \left[\coth\left(\frac{\mu B}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu B}\right] \qquad \ldots\ldots (٤ - ٤٥)$$

وتسمى هذه العلاقة معادلة (لانجفين) Langvin's formula ففي درجات الحرارة الواطئة والمجال القوي (μB أكبر كثيراً من kT) فانْ :

$$\coth \frac{\mu B}{kT} \longrightarrow I \qquad \frac{kT}{\mu B} \longrightarrow o$$

$$\therefore \bar{\mu}_H \rightarrow \mu \qquad \therefore \bar{M}_H \rightarrow M_{sat}$$

حيث Msat هو عزم الاشباع المغناطيسي ، حيث $M = n\mu$ ويسمى M الاستقطاب (العزم المغناطيسي لوحدة الحجوم) .

أي أن الجزيئات عند الصفر المطلق والمجال القوي ، تنتظم كلها مع المجال المغناطيسي المسلط . اما اذا كان المجال ضعيفاً ودرجة الحرارة مرتفعة (μB أقل بكثير من kT) فان :

$$\coth X \approx \frac{I}{X} + \frac{X}{3}$$

$$X = \frac{\mu B}{kT}$$

$$\therefore \quad \bar{\mu}_H = \frac{\mu 2B}{3\,kT}$$

وعليه فان الاستقطاب (M)

$$\bar{M}_H = \frac{n\mu^2\mu r}{3\,kT} \quad \frac{H}{T} = C\frac{H}{T} \qquad \ldots\ldots (٤ - ٤٦)$$

حيث $B = \mu_0 H$ للمواد البارامغناطيسية C ثابت كيوري μr هي النفاذية المغناطيسية للوسط الذي يمر فيه المجال المغناطيسي (H) . وتسمى المعادلة (٤ - ٤٦) معادلة كيوري . وبقياس (C) يمكن حساب (μ) . فللاوكسجين مثلاً : $\mu = 3\mu_B$

أما النظرية الحديثة والتي تفترض ان الفضاء مكمم ، أي ان الجزيئة المغناطيسية تأخذ اتجاهات محدد في الفضاء ، لذلك فان طاقتها مكممة ، ولقد ايد ذلك تجربة (كيرلاخ - شتيرن) على ذرات الفضة (لكونها مكممة باتجاه معاكس للمجال الخارجي) . لذلك فاذا اخذنا حالة شبيهة بذرات الفضة فان :

$$Z = e^{-\mu B/kT} + e^{+\mu B/kT} = 2\,\text{Cosh}\,X$$

لأن $(\text{Cos}\,\pi = -1),\ E\downarrow\uparrow = \mu B \quad , \quad (\text{Cos}\,O = 1)\ E\uparrow\uparrow = -\mu B, X = \frac{\mu B}{kT}$

$$\therefore \quad n_i = \frac{n}{Z}\,e^{-x_i} = \frac{n\,e^{-x_i}}{2\text{Cosh}x}$$

وعليه فان (الجزيئات الموازية للمجال) :

$$n_1 = n\uparrow\uparrow = \frac{n}{2\cosh x}\,e^{x}$$

(للجزيئات المعاكسة للمجال) : $$n_2 = n\downarrow\uparrow = \frac{n}{2\cosh x}\,e^{-x}$$

$$\therefore \quad M = \mu(n_2 - n_1) = \frac{\mu n}{2\cosh x}\,(e^{x} - e^{-x})$$

$$\therefore M = \mu n . \tanh X = M_{sat}.\tanh x \qquad \ldots\ldots (٤ - ٤٧)$$

لذلك فللمجال القوي ودرجة الحرارة الواطئة يكون Msat (عـزم الأشبـاع المغناطيسي) :

$$M \approx \mu n \approx Msat$$

أما للمجال الضعيف وللحرارة العالية فان :

$$M \approx \left(\frac{n\mu^2\mu r}{k}\right)\frac{H}{T} = \frac{c'\ H}{T} \qquad \ldots (٨٤ - ٤)$$

أي ان معامل كيوري في هذه الحالة هو ثلاثة اضعاف قيمته التقليدية .

أمثلة محلولة

١ - اذا كانت قيم الطاقة الممكنة لنظام من جسيمات هي $o, E, 2E, 3E, \ldots nE$

(أ) برهن ان دالة الحجز (Z) عندما يكون $gi = 1$ تساوي :

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-E/kT}}$$

(ب) احسب متوسط الطاقة لهذه الجسيمات .

(جـ) جد غاية متوسط الطاقة عندما تكون E اقل من kT

الحل :

$$Z = \sum_{i=o}^{i=n} gie^{-Ei/kT}$$

(أ) . . . .

$$= I + e^{-E/kT} + e^{-2E/kT} + \ldots = 1 + x + x^2 + x^3 + x^n$$

$$= \frac{1}{1 - X} = \frac{1}{1 - e^{-E/kT}}$$

وذلك لأن (X) $e^{-E/kT}$ أقل من الوحدة عندما تكون E أكبر من kT

(ب) :

$$LnZ = -Ln(1 - X)$$

$$\therefore \frac{\partial LnZ}{\partial T} = \frac{E}{kT} \cdot \frac{1}{e^{E/kT} - 1}$$

$$\therefore U = NkT^2\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial T}\right)_v = \frac{NE}{e^{E/kT} - 1}$$

$$\therefore \bar{E} = \frac{U}{N} = \frac{E}{(e^{E/kT} - 1)}$$

(جـ) وعندما تكون E اصغر من kT فان :

$$e^{E/kT} - 1 \approx \frac{E}{KT}$$

$$\therefore \bar{E} \approx kT$$

(٢) نظام يتكون من (N) جسيمة تمتلك حالتين من الطاقة (E) أي (±E) ولكنها حركية انتقالية . برهن ان درجة الحرارة الكلفنية (T) يعبّر عنها بالعلاقة :

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2E} \operatorname{Ln} \frac{NE - U}{NE + U}$$

$$Z = \sum gi \; e^{-Ei/kT}$$

الحل :

$$= e^{-E/kT} + e^{+E/kT}$$

$$\therefore Ni = \frac{N}{Z} e^{-Ei/kT}$$

$$U = \sum NiEi = N_1 E_1 + N_2 E_2$$

$$= \frac{N}{Z} (E e^{-E/kT} - E e^{E/kT})$$

$$= EN \frac{(e^{-E/kT} - e^{E/KT})}{(e^{-E/kT} + e^{E/kT})}$$

وبضرب الطرفين في الوسطين ونقل الحـدود المتشابهـة في المعامـل الأسسي نحصل :

$$(EN - U) e^{-E/kT} = (U + EN) e^{E/kT}$$

$$\therefore \frac{NE - U}{NE + U} = e + 2E / kT$$

$$\therefore Ln \frac{NE - U}{NE + U} = \frac{2E}{kT}$$

$$\frac{I}{T} = \frac{k}{2E} Ln \frac{NE - U}{NE + U}$$

(٣) مجموعة (N) من الجسيمات المتميزة موزعة على مستويي طاقة غير متحللة $E_2 = E , E_1 = o$ وهي بحالة اتزان ثرموداينميكي بدرجة حرارة (T) احسب :

(أ) دالة الحجز . (ب) النسبة بين التوزيع في المستويين . (جـ) الطاقة الداخلية للمجموعة . (د) انتروبي المجموعة . (هـ) السعة الحرارية Cv للنظام .

$$Z = \sum e^{-Ei/kT} = I + e^{-k} kT$$

(أ)
$$\frac{Ni}{N} = \frac{e^{-Ei/kT}}{Z} \quad \therefore \quad \frac{NI}{N} = \frac{I}{I + e^{-E/kT}}$$

(ب)
$$\frac{N_2}{N} = \frac{I}{I + e E / kT} \quad \therefore \quad \frac{NI}{N_2} = \frac{I + e + E kT}{I + e^{-} E kT}$$

(جـ)
$$U = \sum Ni\, Ei = N_2 E = \frac{NE}{I + e E / kT}$$

(د) دالة هلمهولتز (الطاقة الحرة) $F = -NkT\, LnZ$

(الانتروبي)
$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\, Ln (I + e - E kT) + \frac{NE}{T(1 + e E / kT)}$$

(هـ)
$$\ldots\ Cv = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk \quad X^2 e^x / (1 + e^x)^2$$

حيث : $X = \frac{E}{kT}$

(٤) مجموعة تتكون من ٣٠ جسيمة متميزة ، موزعة بالتساوي على ثلاث مستويات طاقة غير متحللة بحيث $E_3 = 6, E_2 = 4, E_1 = 2$ (مقدره بالالكترون فولت) . فلو نقصت المجموعة في المستوى الثاني بمقدار جسيمتين ؛ اوجد التغير في سكان المستويين الاخرين في حالة الاتزان الثرموداينميكي ، واحسب النسبة بين قيم الاحتمالين الثرموداينميكيين للتوزعين .

$$N_1 = N_2 = N_3 = 10 \quad N_1 + N_2 + N_3 = 30 = CONSTANT$$

الحل : $\delta N_2 = -2 \ldots \quad \delta N_1 + \delta N_3 = -\delta N_2 = 2 \ldots\ldots (I)$

$$\therefore \; U = \sum Ni \; Ei = CONSTANT \; \therefore du = 0$$

$$\therefore \; \delta N_1 E_1 + \delta N_2 E_2 + \delta N_3 E_3 = o$$

وبالتعويض نحصل : $\therefore \delta N_1 + 3\,\delta N_3 = 4 \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$

وبحل المعادلتين نجد : $\delta N_1 = \delta N_3 = I$

اما الاحتمالية الثرموداينميكية (Ω) (راجع بداية الفصل).

فهي : $\Omega = \frac{N\,!}{N_1!\,N_2\,!\,N_3\,!}$

$$\therefore \; \Omega_1 = \frac{30\,!}{10!\;\;10!\;\;10!} \;, \Omega_2 = \frac{30\,!}{11!8!11!}$$

أي أن التوزيع الأول اكثر اتزاناً (احتمالاً) : $\therefore \; \frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \frac{(11!)^2\,8\,!}{(10\,!\;)^3} \; \frac{121}{90}$

(٥) نظام من (N) جسيمة متميزة وغير متحللة بدرجة (T) تخضع لتوزيع بولتزمان ، برهن ان الحرارة النوعية Cv للمجموعة يعبر عنها بالعلاقة :

$$Cv = \frac{Nk}{T2}\left[\frac{Z''}{Z'} - \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2\right] = \frac{N}{kT_2}\;(\bar{E}^2 - \bar{E}^2)$$

حيث $\bar{E}^2$ هو متوسط مربع الطاقة (مربع القيمة الفعالة للطاقة).

الحل :

$$U = -NkT^2 \left(\frac{\partial LnZ}{\partial T}\right)_{v,N} = -\frac{Nk}{Z}\frac{\partial Z}{\delta(1/T)} = -Nk\frac{Z'}{Z}$$

$$Z' = \frac{\partial Z}{\delta(1/T)} \quad , \quad Z'' = \frac{\partial^2 Z}{\delta(1/T)^2}$$

$$Cv = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v,N} = -\frac{I}{T^2}\left[\frac{\partial U}{\partial(1/T)}\right]_{T,v} = \frac{Nk}{T^2}\frac{\partial(Z'/Z)}{\partial(1/T)}$$

وباكمال التفاضل نحصل :

$$Cv = \frac{Nk}{T^2}\left[\frac{Z''}{Z'} - \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2\right]$$

حيث Z هي دالة الحجز لنظام واحد . وبما ان متوسط الطاقة تساوي :

$$\bar{E} = \frac{I}{N}\sum EiNi = Ei\sum\frac{Ni}{N} = \sum_i Ei\,Pi$$

حيث Pi يمثل احتمالة تواجد Ni جسيمة في مستوى الطاقة Ei ، ولكن :

$$Ni = \frac{N}{Z}e^{-Ei/kT} \quad , Pi = \frac{e^{-Ei/kT}}{\sum e^{-Ei/kT}}$$

$$\therefore \bar{E} = \frac{\sum_i Ei\,e^{-Ei/kT}}{\sum_i e^{-Ei/kT}}$$

وبتفاضل Z بدلالة $\frac{I}{T}$ نحصل :

$$\frac{\partial Z}{\partial(1/T)} = -\frac{I}{k}\sum Ei\,e^{-Ei/kT} = Z'$$

$$\therefore \quad k\,\bar{E} = \frac{I}{Z}\,\frac{\partial Z}{\partial (1/T)} = \frac{Z^{1}}{Z}$$

كذلك :

$$k \left[\frac{\partial \bar{E}}{\partial (1/T)}\right]_v = \left[\frac{\partial (Z'/Z)}{\partial (1/T)}\right]_v$$

$$= \frac{Z^{11}}{Z} - \left(\frac{Z^{1}}{Z}\right)^2$$

حيث :

$$Z'' = \frac{\partial Z'}{\partial (1/T)} = \frac{I}{k^2} \sum Ei^2\, e - Ei / kT$$

ولكن النسبة :

$$\frac{Z''}{Z} = \frac{\sum Ei^2 EXP - Ei\ kT}{i \sum EXP - Ei / kT} = \frac{\bar{E}^2}{K^2}$$

كذلك :

$$\left(\frac{Z^{1}}{\bar{Z}}\right)^2 = \frac{\bar{E}^2}{K^2}$$

$$\therefore \quad Cv = \frac{Nk}{T^2}\left(\frac{Z''}{Z'} - \frac{Z'}{Z}\right) = \frac{N}{kT^2}\left(\bar{E}^2 - \bar{E}^{\,2}\right)$$

تمارين الفصل الرابع

١ ـ ما الفرق بين الحرارة والشغل بالمفهومين الثرمودايناميكي والاحصائي ؟

٢ ـ برهن ان الانتروبي يزداد بمقدار ($NkLn_2$) عندما يتمدد الغاز المثالي في الفراغ الى ضعف حجمه (تمدد حر) حيث (N) عدد جزيئاته (استخدم معادلة تترود ـ ساكور).

(٣) غاز عدد جسياته (N) يخضع لاحصاء (.M .B) ، برهن ان معدل عدد الجسيات Ni في المستوى i يساوي :

$$N/kT\,(\frac{\partial Ln Z}{\partial Ei})T$$

٤ ـ برهن ان متوسط الطاقة الكامنة التثاقلية لجزيئة الهواء بدرجة T تساوي kT .

٥ ـ عينّ معامل بولتزمان ($e^{-E\ kT}$) للقيم التالية للطاقة : E صفر ، IO kT, kT

(الجواب : ١ , ٠,٣٦٧ ٥ × ١٠^-٥)

٦ ـ عين قيمة 20 ! بطريقة مباشرة وبطريقة معادلة سترلينج وجد الخطأ النسبي .

٧ ـ ثلاثة جسيات (N = 3) متميزة c,b,a تشغل خلية واحدة ، بينّ انها تتوزع الى ستة حالات متميزة الترتيب ، وبرهن ان هذا العدد يساوي !N .

٨ ـ في المسألة الأخيرة لو توزعت الجسيات الى مجموعتين $N_2 = 2$, Ni = 1 بين ان هناك ثلاثة توازيع متميزة فقط . وثلاثة اخرى متماثلة (غير متميزة) وبينّ ان عدد التوزيعات المتميزة (المايكروستيت) يساوي $N!/N_1!\ N_2!$ وضع بمخطط .

٩ ـ اذا كانت دالة هلمهولتز F تساوي F = u - Ts فبرهن :

$$F = -kNT\,(Ln\frac{Z}{N} + I)$$

ثم عينّ F لغاز مثالي .

١٠ ـ نظام يتكون من ٤٠٠ جسيمة تتوزع على ثلاثة مستويات طاقة (صفر ، 2E,E) ولها نفس التحلل (gi) جد عدد الجسيات في كل مستوى للتوزيع الأكثر احتمالاً . واحسب النسبة بين الاحتمالين. لو اخذنا جسيمتين من N_2

واضيفت واحدة منها للمستوى N_3 واخرى للمستوى N_1 .

الجواب : N_1 = ٢٢٧٧ ، N_2 = ١١٤٦ ، N_3 = ٥٧٧

نسبة الاحتماليتين = ٠,٩٩٦٦

١١ - اذا علم ان ترتيب الجسيمات داخل فضاء الطور لا تؤثر على الحالة المجهرية للنظام ، فبرهن ان هناك اربعة حالات مجهرية متميزة من مجموع ٢٤ طريقة توزيع (N!) لنظام يتكون من اربعة جسيمات متميزة (a),(b),(c),(d) موزعة بين صندوقين ، الأول يحتوي على جسيمة واحدة والثلاثة الأخرى موزعة في الصندوق الثاني ؛ وضحّ جوابك بمخطط .

١٢ - اذا كانت دالة الحجز (Z) لبلورة اينشتاين يعبّر عنها بالمعادلة :

$$Z = \frac{e^{-hf/2kT}}{1 - e^{-hf/kT}}$$

والبلورة تحتوي على عدد افوكادرو (No) من الجسيمات ، فاحسب :

(أ) دالة هلمهولتز (F) ، (ب) الضغط P ، جـ) الانتروبي S .

١٣ - نظام من No من الجسيمات المتميزة المستقلة ، كل منها قادرة على التواجد في حالتي طاقة غير متماثلة (صفر ، E) ، احسب Cv,U,Z ثم ارسم $\frac{Cv}{R}$ كدالة الى $\frac{kT}{E}$ من قيمة kT/E من صفر الى (١) .

١٤ - مجموعة من ستة جسيمات متميزة متوزعة على ثلاثة مستويات طاقة غير متحللة ، $E_1 = o$, $E_2 = E$. $E_3 = 2E$ جد :

(أ) الاحتمالية الثرموداينميكية للتوزيع ($N_1,N_2,N_3 = 3,2,1$) .

(ب) طاقة المجموعة في حالة الاتزان (قيمة Ω ذروتها) .

الجواب : (أ) ٦٠ ، (ب)

$U = 6E$, $\Omega = 90$, $N_1 = N_2 = N_3 = 2$

١٥ - برهن ان سرعة التفاعل الكيميائي تزداد ١٦ ضعفاً اذا زيدت درجة الحرارة عند ٤٠٠ ك بمقدار ١٠٪ .

١٦ ـ ملح بارامغناطيسي بدرجة حرارة ٣٠٠ ك يحتوي على ١٠^٢٥ ايون مغناطيسي للمتر المكعب بعزم μ_B لكل ايون ، احسب الفرق بين عددها التي تنتظم مع المجال او بعكسه ، اذا كانت شدة المجال ١٠ كيلو اورستد. ثم احسب العزم المغناطيسي للمادة اذا كان حجمها ١٠٠ سم^٣ (الجواب ٢,٢٤ × ١٠^١٨ أيون ، ٠٢٠٨و . أورستد ـ سم^٢)

١٧ ـ جد قيمة المفكوك :

$$\prod_{1}^{4} i^2 \quad \text{و} \quad \prod_{0}^{3}{}^{2} \ \prod_{0}^{3} (2S + 1)$$

الفصل الخامس

نظريات الحرارة النوعية

(٥ - ١) الحرارة النوعية

(أ) الحرارة النوعية للجزيئات الثنائية الذرة :

(The specific heat of diatomic molecules)

ان الجزيئات الآحادية الذرة للغاز تشابه في خواصها الغاز المثالي لكونها تمتلك طاقة حركية انتقالية فقط ، اما الجزيئات الثنائية الذرة فان طاقتها الكلية تتكوّن من طاقة انتقالية (E_T) ودورانية (E_r) واهتزازية (E_v) اضافة الى الطاقة الالكترونية (E_e) والتي تهمل عادة لأنها نادراً ما تشارك في اقتسام الطاقة في درجة حرارة الغرفة لأن طاقة الاثارة (Excitation energy) عالية تقارب واحد الكترون فولط (ا. ف أو e.v.) . ويستثنى من ذلك غاز اول اكسيد النايتروجين (No) فهو من الأمثلة القليلة للجزيئات الثنائية الذرة التي يمكن إثارة بعض الكتروناتها عند درجات الحرارة الواطئة ؛ . . . اذ تمتلك الجزيئة مستويي طاقة ، الفرق بينهما يقارب ٠,٠١٥ أ . ف . وهذه الطاقة تعادل الطاقة الحرارية kT عند درجة ١٨° ك . وباستثناء ذلك فان معظم الغازات الثنائية الذرة يكون متوسط فاصلة الطاقة (ΔE_e) تقارب ٥ (إ. ف .) ، وهذه الكمية لا يمكن توفرها حرارياً إلا في درجة ٦٠٠٠٠ ك . اما الغازات الآحادية الذرة فتحتاج الى ضعف هذه الدرجة ، لذلك يمكن اعتبار تأثير الاثارة الالكترونية على الحرارة النوعية في درجات الحرارة المعتادة مهملاً .

أما الطاقة الدورانية فتقارب ١٠ ـ⁴ إ. ف . والاهتزازية من ٠,١ إ.ف. الى ١٠٠٠ إ . ف ، لذلك فان حالات التهيج (الأثارة) الدورانية هي المهيمنة في الجزيئات في درجة حرارة الغرفة .

ولحساب الحرارة النوعية للجزيئات المتعددة الذرات

(Poly atomic molecules) فانه يتطلب حساب توزيع جزيئات الغاز بين الحالات الاهتزازية والدورانية . وسوف نقتصر على جزيئات الغاز الثنائية الذرة للسهولة .

ان ميكانيك التكميم يعطي الطاقة الدورانية للجزيئات الثنائية الذرة من المعادلة :

$$Er = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2 (l+1) l}{2I}$$ (٥ - ١) ب

حيث I يمثل عزم القصور الذاتي للجزيئة التي تدور حول محور عمودي يمر خلال مركز كتلتها . (l) عدد صحيح (صفر ، ١ ، ٢ ، . . . .) . (L) الزخم الزاوي للجزيئة حول محور دورانها ، وهو يأخذ القيم (2l + 1) من الأوضاع المتساوية الطاقة ، بسبب التكميم الفضائي (Space Quantization) للزخم . لذلك فان :

$$gi = 2l + 1$$

$$\therefore Nr = \frac{N}{Zr} (2l + 1) e - Er / kT = \frac{N}{Zr} (2l + 1) e - l (l + l) \Theta r / T$$

حيث $\Theta r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$ ، وتسمى Θr درجة الحرارة المميزة للدوران :

$$\therefore \quad Zr = \sum (2l + 1) e - l (l + 1) \Theta r / T$$ . . . . (٥ - ٢)

فعندما تكون T اكبر من Θr فان اعداداً كبيرة من الحالات الدورانية ستكون مشغولة ، وستكون الفاصلة (dE) بين مستويات الطاقة صغيرة مقارنة بالمقدار (kT) لذلك يمكن حساب (Zr) بطريقة التكامل وباجراء التقريب :

$$l (l + 1) \approx l^2 \qquad 2l + 1 = 2l$$

فنحصل

$$Zr = \int_0^\infty 2l\, e - \Theta r\, l^2 / T \quad dl = \frac{T}{\Theta r}$$

$$\therefore \ln Z_r = \ln T - \ln \Theta_r$$

$$\therefore \quad U_r = NkT^2 \frac{\partial \ln Z_r}{\partial T} = NkT = \frac{N}{N_o} RT$$

لذلك فان كانت الطاقة انتقالية ودورانية فقط فان الطاقة الداخلية الكلية(U) للمول الواحد تساوي :

$$U = U_t + U_r = RT + \frac{3RT}{2} = \frac{5RT}{2}$$

$$\therefore \quad C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5R}{2}$$

ففي الجدول (٥ ـ ١) نجد ان Θr تكون دائماً أقل من T في درجات الحرارة العادية . وهذا ما يبرر التقريب اعلاه .

اسم المادة	Θ_r (k)	Θv (k)
H_2	85.5	6140
O_2	2.09	2260
CL_2	0.0347	810
Na	0.224	230

الجدول (٣ ـ ١) ـ درجات الحرارة المميزة الدورانية والاهتزازية لبعض المواد

ولحساب الطاقة الاهتزازية (Vibrational Energy) للغاز الثنائي الذرة ، نفترض ان الذرات في الجزيئة تهتز بحركة توافقية بسيطة ، لذلك ، فان طاقة الاهتزاز يعبّر عنها بالعلاقة التكميمية التالية :

$$\epsilon v = (i + \tfrac{1}{2}) \hbar w \qquad (٥ - ٣)$$

حيث $W = 2\pi f$ ، التردد (f)، $\hbar W = hf$

(i) عدد صحيح (صفر، ١ ، ٢ ، . . . . .) وبما ان $g_i = I$ لأن حالات الطاقة غير متحللة ، وهي تشمل ايضاً الذرات المهتزة في البلورات ، كما سنرى :

$$\bar{N}_v = \frac{N}{Z_v} e^{-(i+1/2)\hbar W/kT} = \frac{N}{Z_v} (i + ½)\, \Theta_{v/t} \leftarrow E_v$$

حيث $\Theta_v = \frac{hf}{k}$ وتسمى درجة الحرارة المميزة الاهتزازية الجدول (٣ ـ ١) وهي تكون دائماً اكبر من Θ_r كما في الجدول. وبذلك فانها تكون أعلى من درجة حرارة الغرفة في أغلب الأحيان ، وغالباً ما تتأين الجزيئة قبل ان تشارك طاقتها الاهتزازية في الطاقة الداخلية للغاز .

$$Z_v = \sum e^{-(i+½)\Theta_v/T} = e^{-\Theta_v/2T} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\Theta_v/T}$$

ولكن
$$\sum_{0}^{\infty} X^n = I + X + X^2 \ \ldots\ldots X^n = \frac{I}{I - X}$$

على شرط ان تكون (X) اقل من الوحدة (متوالية تناقصية) وبوضع $X = e^{-\Theta_v/T}$ نحصل :

$$Z_v = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{I - e^{-\Theta_v/T}}$$

$$\therefore \ln Z_v = -\Theta_v/2T - \ln(I - e^{-\Theta_v/T})$$

$$\therefore \frac{\partial \ln Z_v}{\partial T} = \frac{\Theta_v}{2T^2} + \frac{\Theta_v/T^2}{(e^{\Theta_v/T} - 1)}$$

$$\therefore U_v = NkT^2 \frac{\partial \ln Z_v}{\partial T}$$

$$U_v = ½ Nk\Theta_v + \frac{Nk\Theta_v}{(e^{\Theta_v/T} - 1)}$$

وبما أن $(½ \hbar W)$ تمثل طاقة الصفر المطلق الاهتزازية $(i = 0)$ وهي تساوي

$\frac{1}{2} k\Theta_v$ لذلك فان الحد الأول يمثل طاقة الصفر المطلق الاهتزازية للغاز($\frac{1}{2} Nk\Theta_v$)

. وفي الدرجات الحرارية العالية تكون $\frac{\Theta_v}{T}$ صغيرة وتصبح :

$$e^{\Theta_v/T} - I \approx \frac{\Theta_v}{T} +$$

$$\therefore \quad U_v = \frac{1}{2} Nk\Theta_v + NkT = NkT\left(I + \frac{\Theta_v}{2T}\right)$$

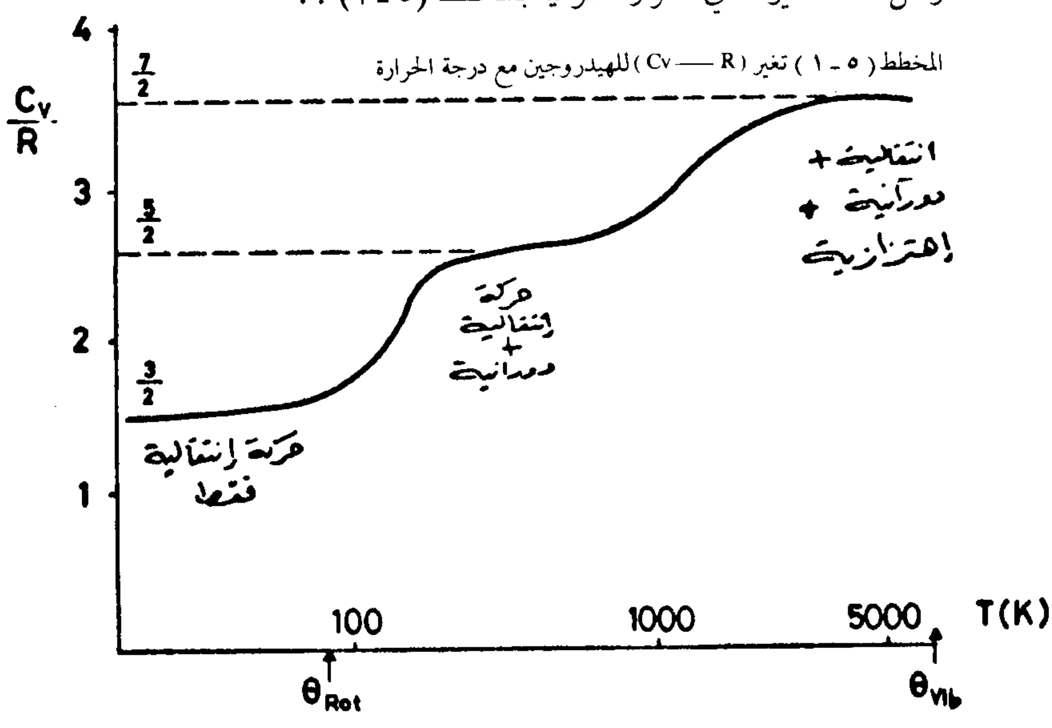
وتكون الطاقة الكلية للمول الواحد :

$$U = U_r + U_t + U_v. = \frac{3}{2} N_o kT + N_o kT + N_o kT\left(I + \frac{\Theta_v}{2T}\right)$$

$$U = \frac{3}{2} RT + RT + RT \quad . (T >> \Theta_v)$$

$$\therefore \quad C_v = \frac{7R}{2}$$

وتمثل هذه التغيرات في الحرارة النوعية بالمخطط (٥ ـ ١) . .



المخطط (٥ ـ ١) تغير (Cv — R) للهيدروجين مع درجة الحرارة

(ب) ـ الحرارة النوعية للجوامد البلورية العازلة :

يستخدم الميكانيك الاحصائي لحساب الحرارة النوعية للجوامد العازلة فقط ، وذلك للتقليل من المتغيرات التي تؤثر على طاقة النظام (مثل الالكترونات الحرة في المعادن) ولكون موقع ذراتها شبه ثابت في الهيكل البلوري ، لذلك فيمكن اعتبار الذرات متميزة ومتفاعلة بقوة مع جارتها . فاذا ازيحت الذرة قليلاً عن موقع اتزانها ، فانها تؤثر على جميع الذرات وتتحرك حركة توافقية بسيطة بالاتجاهات الثلاثة (X,Y,Z) وعليه فهناك (3N) درجة حركة حرة لنظام يحتوي على (N) ذرة ، أي ان هناك 3N مهتز توافقي بسيط(Simple Harmonic Vibrator) ومستقل ومتميز وكما ذكرنا سابقاً فان طاقة الاهتزاز للمذبذب الواحد تساوي :

$$E_i = (i + \tfrac{1}{2})\, hf \qquad \ldots (٥ - ٤)$$

لذلك فان مستويات الطاقة هي $\frac{1}{2}hf, \frac{3}{2}hf, \frac{5}{2}hf$ .. الخ ولا توجد أكثر من حالة تكميم واحدة ، تمتلك نفس الطاقة ، أي أن $g_i = 1$ وكذلك فان الجسيمات متميزة وعليه فان الاحتمالية الثرموداينميكية يعبّر عنها بالمعادلة تكفي .

$$\Omega = \frac{N!}{\prod N_i!}$$

ولايجاد دالة التوزيع نستخدم نفس الأسلوب الذي سلكناه في اشتقاق دالة ماكسويل ـ بولتزمان ، فنحصل على :

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-E_i/kT} \qquad \ldots (٥ - ٥)$$

$$Z_f = \sum e^{-E_i/kT} \qquad \ldots\ldots (٥ - ٦)$$

$$\therefore\ U_f = N_f kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_f}{\partial T}\right)_v \qquad \ldots\ldots\ldots (٥ - ٧)$$

$$P = N_f kT \left(\frac{\partial \ln Z_f}{\partial V}\right)_T \qquad \ldots\ldots (٥ - ٨)$$

$$S_f = N_f\, kT Ln Z_f + U_f / T \qquad \ldots\ldots\ldots (٥ - ٩)$$

ويمكن حساب Z_f بسهولة لكون الطاقة مكممة ، والمتواليات تناقصية :

$$\therefore\ Z_f = e^{-(i + 1/2) hf / kT}$$

$$= e^{-hf/2kT} (e^{-hf/KT} + e^{-2hf/KT} +)$$

$$= \ = e^{-hf/2kT} \left(\frac{I}{I - e^{-hf/KT}} \right)$$

$$\therefore\ Ln\, Z_f = -\frac{hf}{2kT} - Ln (I - e^{-hf/KT})$$

$$\therefore\ U_f = N_f \left(\frac{hf}{2} + \frac{hf}{e^{-hf/kT} - I} \right)$$

أي أن طاقة المذبذب الواحد هي :

$$\bar{E}_f = \frac{Uf}{Nf} = \tfrac{1}{2} hf + \frac{hf}{e^{-hf/kT} - I} \qquad \ldots\ldots (٥ - ١٠)$$

وعموماً فان المذبذبات التي عددها 3N لا تمتلك نفس التردد ولنفرض ان dNf هو عددها المحصور بين التردد f + df,f لذلك فان :

$$dN_f = g(f)df$$

بحيث ان

$$3N = \int dN_f = \int g(f)df$$

حيث g(f) هو عدد انماط (Modes) التذبذب لوحدة التردد ، وعليه فان :

$$U = \int \bar{E}_f dN_f = \int \left(\frac{hf}{2} + \frac{hf}{e^{hf/kT} - I} \right) g(f)\, df$$

ولقد افترض اينشتاين بأن جميع المذبذبات ذات تردد واحد (f_e) ويسمى بتردد

اينشتاين ، وعليه فان cv للمول الواحد :

$$Cv = \frac{dU}{dt} \quad \frac{3Nok}{(e^{hfe / kT} - 1)} \quad \frac{(hfe\ KT)^2 \ e^{hfe / KT}}{.......} \qquad (٥ - ١١)$$

وتسمى الكمية h_{fe} / k بدرجة حرارة اينشتاين المميزة (Θe) . وتقتصر اهمية هذه النظرية على الناحية التاريخية فقط، لأنها كانت اول محاولة لتطبيق قوانين التكميم على الحرارة النوعية للجوامد . وتمكّنت من تفسير اقتراب $Cv / 3R$ من الوحدة عندما تقترب (T) من اللانهاية ، طبقاً لقانون (دولونك وبتيت) ، كذلك تتنبأ باقترابها من الصفر ، كلما اقتربنا بها من الصفر المطلق . ولكن ذلك يتم اسرع من الواقع التجريبي .

ولقد وضع (ديباي) نظرية اكثر عمقاً ونجاحاً من نظرية اينشتاين ، وذلك بافتراضه ان البلورة هي وسط شبه متصل (Continuous Medium) يسند الأمواج الصوتية الواقفة الطولية منها والمستعرضة ، لأنه تتواجد في الجوامد ، نوعان من أمواج المرونة ، طولية سرعتها (Vl) ، ومستعرضة سرعتها (Vt) وان عدد انماط الاهتزازات الطولية المحصورة بين $f + df, f$ تساوي :

$$g(l)\, df = \frac{4 \pi v . f^2 df}{Vl^3} \qquad ... (٥ - ١٢)$$

وللأمواج المستعرضة (لها ضعف الحركة الحرة) ، لذلك فان :

$$g_t(f)\, df = \frac{8 \pi V . f^2 df}{Vt^3} \qquad .... (٥ - ١٣)$$

لذلك فان مجموع انماط التحلل g(f)df لهذه الأمواج تساوي :

$$g(f) df = 4 \pi V \left[\frac{I}{Vl^3} + \frac{2}{Vt^3} \right] f^2 df \qquad .. (٥ - ١٤)$$

وبما ان الجسم الصلب ليس وسطاً متصلاً بل يتكون من تراكيب ذرية عددها

N ، لذلك فان انماط الاهتزاز تتحدد بتردد القطع (f_m) حيث :

$$3N = \int_0^{\infty} g(f)df = 4\pi V \left[\left(\frac{1}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3}\right)\right] \int_0^{f_m} f^2\, df$$

وبالتعويض نحصل :

$$\therefore\ 3N = 4\pi V \left(\frac{1}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3}\right) \frac{f_m^3}{3}$$

$$g(f)df = 9\,\frac{Nf^2df}{f_m^3} \qquad \ldots (٥ - ١٥)$$

وباستخدام تقريب ديباي اعلاه نحصل (للمول الواحد) :

$$\frac{C_v}{3R} = \int_0^{f_m} (3f^2 / f_m^3)\, \frac{(hf/kT)^2\, e^{hf/kT}}{(e^{hf/kT} - 1)^2}$$

وبالتعويض عن Θ_D (درجة حرارة ديباي المميزة) بالمقدار $\frac{hf_m}{k}$ وبالكمية $X = \frac{hf}{kT}$ تصبح المعادلة اعلاه بالصيغة :

$$\frac{C_v}{3R} = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{(\Theta_D/T)} \frac{x^4\, e^x\, dx}{(e^x - 1)^2} \qquad \ldots\ldots (٥ - ١٦)$$

فعندما تقترب (T) من اللانهاية فان $\frac{\Theta_D}{T}$ تكون صغيرة وتصبح المعادلة: (٥ - ١٦) بالصيغة المقربة :

$$\frac{C_v}{3R} \approx 1/3 \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3$$

أما اذا اقتربت (T) من الصفر المطلق فان التكامل العددي للمعادلة (٥ - ١٦) يعطي :

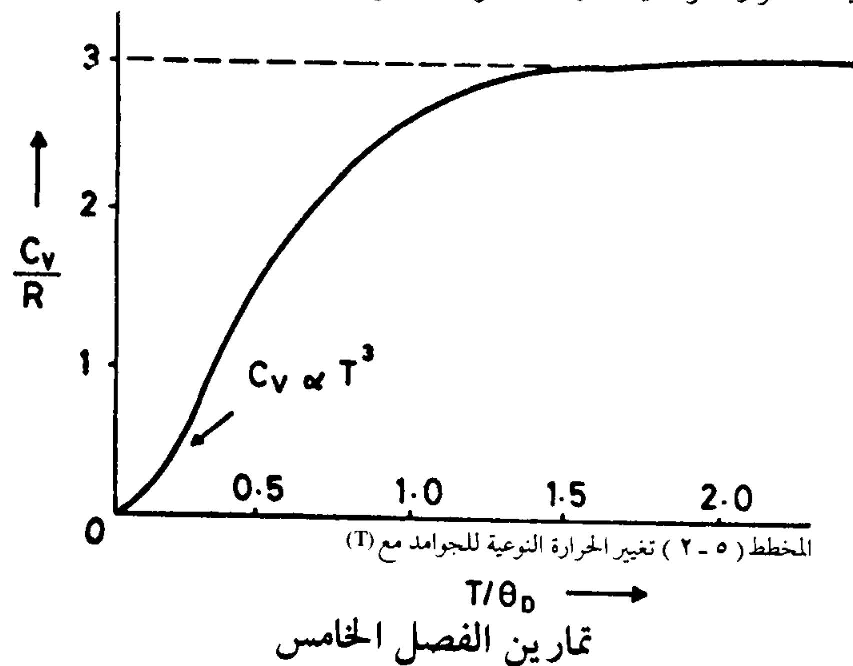
$$\frac{C_v}{3R} \approx 77.9 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad \ldots (٥ - ١٧)$$

أي ان (Cv) تقرب من (3R) في درجات الحرارة العالية ، وهذا ما يبرره الجدول (٥ ـ ٢) للعديد من المواد :

ΘD(K)	200	730	321	233	470	2230	420	366	636	93	67	315	26
المادة	Insb	Lif	Nacl	Kcl	Sio_2	الماس	الغرافيت	Ge	Si	A	Ne	Zns	Hz

الجدول (٥ ـ ٢) ـ (درجة حرارة ديباي (ΘD) لبعض المواد الغير معدنية)

ولقد أيدت التجارب صحة نظرية (ديباي)، ولا سيما في درجات الحرارة الواطئة . ولا يظهر الاختلاف الطفيف الا عند قياس Cv بدقة عالية ولا سيما في مديات الحرارة الوسطية . وهناك نظريات اكثر تعقيداً وتفصيلاً لا مجال لذكرها .



المخطط (٥ ـ ٢) تغيير الحرارة النوعية للجوامد مع (T)

تمارين الفصل الخامس

١ ـ اذا علم ان عزم القصور الذاتي لجزيئة غاز (co) هي ١,٣ × ١٠^-٣٩ غم . سم٢ احسب مقدار ما تضيفه الحركة الدورانية لحرارته النوعية Cv في درجة حرارة الغرفة .

الجواب : $\Delta Cv = R$

٢ - احسب الزيادة في الحرارة النوعية (ΔCv) لمول من غاز النايتروجين بتأثير الحركة الاهتزازية بدرجة ١٠٤ ك ، مع العلم ان :

$$\Delta E_v = E_2 - E_1 = 0.3ev$$

الجواب : $\Delta Cv = 0.37R$

٣ - عينّ الخطأ الناتج في حساب (Z_r) عند تقريب $2l + 1$ بالمقدار $2l$ و $l(l+1)$ بالمقدار l^2 في المعادلة (٥ - ٢) .

٤ - احسب النسبة بين عدد جزيئات ثنائية الذرة لغاز مثالي في حالة القرار ($l = 0$) وفي اول حالة متهجة ($l = 1$) دورانية في درجة الحرارة $T = \Theta_r$

الجواب : $0 : 37\%$, $1 : 43,2\%$ على التوالي

٥ - مول من غاز Co بدرجة ٣٠٠ ك ، احسب عدد الجزيئات في الحالات الاهتزازية الثلاثة الأولى للطاقة .

٦ - احسب V_t, V_l في النحاس من معرفة كثافته وثوابت مرونته .

٧ - اذا كانت درجة حرارة ديباي المميزة Θ_D ودرجة حرارة اينشتاين المميزه (Θe) للماس ١٨٦٠ ك ، ١٤٥٠ ك على التوالي وان قيمة Cv المقاسة للماس في درجة ٢٠٧ ك هي : ٢,٦٨ كيلو جول/كيلو مول . ك ، فاحسب Cv بدرجة ٢٠٧ ك من معادلتي ديباي ، واينشتاين وقارن بين التجربة والنظرية .

الجواب : ١,١٢ كيلو جول/كيلو مول. ك ، ٢,٦٦ كيلو جول/كيلو مول . ك .

٨ - ١٠٠٠ جزيئة ثنائية الذرة بدرجة حرارة $\frac{\Theta_v}{2}$ ، احسب :

(أ) عدد الجسيمات عند اول ثلاثة مستويات للطاقة الاهتزازية الواطئة .

ب) طاقة النظام الاهتزازية

الجواب : (أ) ٨٦٥ ، ١١٧ ، ١٦ جزيئة

(ب) $149\,k\,\Theta_v$



الفصل السادس

احصاء التكميم الحديث (Modern quantum statistics)

(٦ ـ ١) مقدمة : ـ

ان الاحتمالية الثرموداينميكية لأية حالة منظورة من نظام تعتمد على نوعية الاحصاء الذي تخضع له هذه الجسيمات . ففي الاحصاء التقليدي الذي تطرقنا اليه سابقاً لم تتواجد قيود على كمية الطاقة او عدد الجسيمات التي تشغل أي من مستوياتها ، ففي احصاء التكميم تتحدد قيم الطاقة (أي انها دالة منفصلة).كذلك فان دراسة الأطياف الذرية والجزيئية للمواد المختلفة ، أثبت ان كل الجسيمات الأولية مثل الالكترونات والنيوترونات والبروتونات وكذلك الجسيمات المركبة منها مثل الذرات والجزيئات والآيونات لها زخم زاوي ذاتي او برم (Spin Angular Momentum) ويسمى اختصاراً (Spin) وهو ناتج عن دوران الجسيم (مثل الالكترون) حول نفسه . كذلك فان بعض الجسيمات مثل الالكترونات تخضع لقانون باولي (Pauli Exclusion Principle) والذي ينص على انه لا توجد في خلية فضاء الطور جسيمتين متماثلتين في الفتل (البرم) ولهذه الاعتبارات هناك نوعان من الاحصاء استحدثت لمعالجة هذه الضوابط :

١ ـ احصاء بوز ـ اينشتاين (Bose Einstein Statistics)

ويرمز له اختصاراً (B – E) وتتميز جسيماته التي يطلق عليها بوزونات (Bosons) بان فتلها يكون صفراً او الوحدة من الكمية $\hbar$ وهي لا تتقيد بقانون الاستثناء لباولي . كذلك فان مجموع جسيمات النظام لا يبقى ثابتاً ، وبامكان أي خلية من فضاء الطور أن يشغلها أي عدد من الجسيمات . وتكون الجسيمات متحللة (Degenerate) وغير متميزة (متماثلة) ومن أمثال البوزونات هي الفوتونات ($S = \hbar$) والميزونات ($S = O\hbar$) والكرافيتونات ($S = 2\hbar$) . والأخيرة تمثل اكمام طاقة الجاذبية التثاقلية (Gravity Quanta) .

٢ ـ احصاء فيرمي ـ دايراك (Fermi-Dirac statistics)

ويرمز له اختصاراً (F.- D.) . فان جسيماته تسمى فرميونز (Fermions) وهي ذات برم ($S = \hbar / 2$) وتخضع لقانون الاستثناء لباولي ، وتشمل مجموعة كبيرة من الجسيمات مثل الباريونز (بروتونات ، نيوترونات . .) واللبتونات (Leptons) وتشمل الكترونات ونيوترينات ، ميزون ميو (ميون Muon) ، والهايبرونات (Hyperons) إضافة الى جزيئات الهايدروجين والهيليوم .

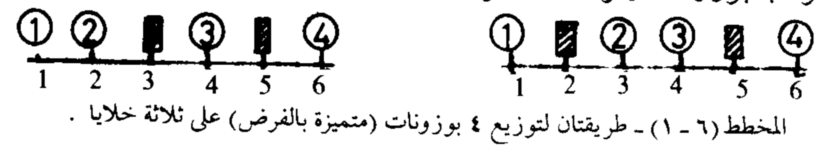
ففي درجات الحرارة العالية والكثافة الواطئة تتساوى احصاءات التكميم جميعها بضمنها احصاء (M.B.) التقليدي كما سنرى في نهاية الفصل .

وسوف نتطرق الى النوعين من الاحصاءات الحديثة بشيء من التفصيل مع بعض تطبيقاتها التي عجزت على حلها الاحصاءات التقليدية .

(٦ ـ ٢) ـ احصاء بوز ـ اينشتاين

بالرغم من ان البوزونات متماثلة ، إلا انه من المفيد ان نشتق الاحتمالية الثرموداينميكية لجسيمات متميزة مثل c,b,a ولكن سوف نقسم الاحتمالية الثرموداينميكية الناتجة بالمضروب $N_i!$ لكون الجسيمات غير متميزة (Indistinguishable). ولكون البوزونات لا تتقيد بقانون باولي ، لذلك فبامكان كل خلية طور من استيعاب أي عدد منها .

فلو فرضنا N_i من البوزونات موزعة على g_i من خلايا فضاء الطور والتي طاقتها ϵ_i عند المستوى (i) . ولغرض ايجاد g_i خلية يجب وضع $(g_i - 1)$ جداراً . كذلك لايجاد عدد المرات (W_i) لتوزيع N_i من البوزونات على g_i خلية ، نتصور هناك $N_i + g_i - 1$ موقعاً (١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦) تقع على خط مستقيم (المخطط ٦ ـ ١) . حيث تضع اما بوزون او جدار على هذه المواقع . ففي هذا المخطط طريقتان لتوزيع $N_i = 4$, $g_i = 3$ أي ان هناك $N_i + g_i - 1 = 6$ مواقع ، اربعة منها مشغولة بالبوزونات وموقعان مشغولان بالجدران :



المخطط (٦ ـ ١) ـ طريقتان لتوزيع ٤ بوزونات (متميزة بالفرض) على ثلاثة خلايا .

ولنبدأ باضافة البوزونات واحداً كل مرة . حتى اذا وضعت N_i منها في مواقعها تبقى $g_i - 1$ من المواقع تسمى الجدران . فان البوزون الأول يمكنه من احتلال اي من المواقع $N_i+g_i - 1$ والثاني $N_i + g_i - 2$ موقعاً . . أما البوزون في الترتيب N_i فانه بامكانه ان يشغل أي من المواقع g_i تاركاً $g_i - 1$ موقعاً لجدران الخلايا ، ولكوننا اعتبرنا الجسيمات متميزة في هذه المرحلة ، فان مجموع الطرق للتوزيع يساوي حاصل ضرب الحدود :

$$\therefore \quad W_i = (N_i + g_i - 1)(N_i + g_i - 2)\,..\,g_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)!}$$

ولكون الجسيمات غير متميزة ، فعلينا تقسيم الناتج على $N_i!$:

$$\therefore \quad W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i\,(g_i - 1)!}$$

وعليه يكون مجموع الاحتمالية الثرمودواينميكية W تساوي حاصل ضرب حدود من أمثال W_i لجميع المجاميع (M) من خلايا فضاء الطور . أي ان :

$$w = \prod_{L}^{M} w_i$$

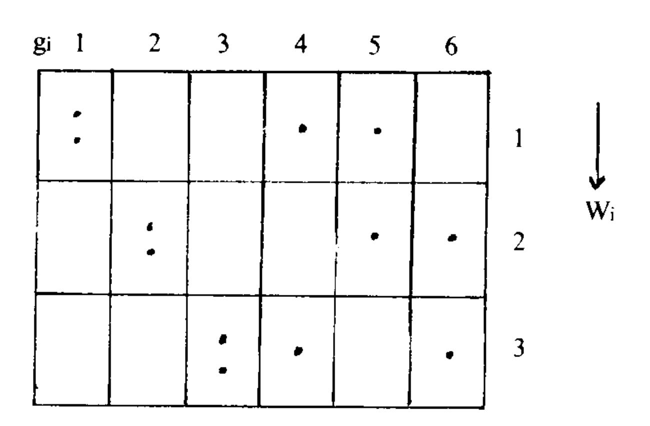
$$\therefore W_{B.E} = \prod_{i=1}^{M} \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!\,(g_i - 1)!} \qquad \ldots\ldots (٦ - ١)$$

مثال محلول (١) : يحتوي مستوى الطاقة (i) على ثلاثة خلايا $(g_i = 3)$ ومن جسيمتين $(N_i = 2)$ احسب عدد التوزيعات الممكنة (W_i) .

الحل :

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i\,(g_i - 1)!} = \frac{(2 + 3 - 1)!}{2\,(3 - 1)!} = 6$$

والشكل ٤ ـ ٢ يوضح التوزيع .



المخطط (٦ ـ ٢) ـ توزيع بوزونين بين ثلاثة خلايا بدون تحديد عددها في كل خلية طور (حالة طاقة)

مثال (٢) : احسب الاحتمالية لمستوى يحتوي على خلية واحدة وغير متحللة (Non degenerate)

الحل : $W_i = 1 , g_i = 1$

لأنه لا يوجد غير توزيع واحد :

$$\therefore W_i = 1 = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} = \frac{N_i!}{N_i!\,0!} = 1$$

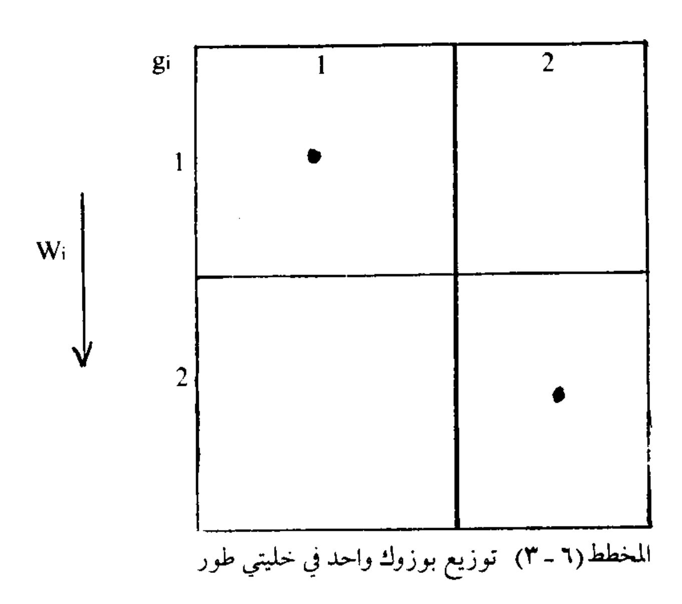
$$\because 0! = 1$$

مثال (٣) : نظام يتكون من مستويين (١) ، (٢) بحيث $N_1 = 2, g_1 = 3$ والآخر $N_2 = 1$ ، $g_2 = 2$ فاحسب W للحالة المنظورة $N_1 = 2 , N_2 = 1$

الحل : $W = W_1 . W_2$

$$\therefore W_{B.E.} = \frac{4!}{2!\ 2!} \times \frac{2!}{1!\ 1!} = 6 \times 2 = 12$$

أي ان هناك ١٢ طريقة مختلفة لتوزيع ٣ جسيمات غير متميزة توزع بين حالات الطاقة (خلايا فضاء الطور) والمخططان (٦ ـ ٢) ، (٦ ـ ٣) يوضحان توزيع المجموعتين .



المخطط (٦ - ٣) توزيع بوزوك واحد في خليتي طور

(٦ - ٣) اشتقاق قانون توزيع (بوز - أينشتاين)

لفرض اشتقاق قانون التوزيع فاننا كما فعلنا في احصاء (M.B.) نجد القيمة العظمى للاحتمالية الثرموداينميكية $W_{B.E.}$ حيث :

$$W_{B.E.} = \prod_{i=1}^{M} \frac{(g_i + N_i - 1)\,!}{N_i\,!\,(g_i - 1)\,!} \quad \ldots\ldots\ldots \text{(أ)}$$

وباستخدام معادلة ستيرلينج وأخذ لوغاريتم الطرفين ، نحصل (مع اهمال الوحدة لصغرها) فيكون :

$$\text{Ln } W = \sum (g_i + N_i)\,\text{Ln}\,(g_i + N_i) - N_i \text{Ln} N_i - g_i \text{Ln} g_i \quad \ldots\ldots \text{(ب)}$$

وللحصول على القيمة العظمى للاحتمالية (W) نضع $d\,\text{Ln}W = 0$

$$\therefore\ - d\text{L}_n\, W = \sum \left[- \text{L}_n(N_i + g_i) + \text{L}_n N_i \right] dN_i = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \text{(جـ)}$$

ولكن : $\alpha \sum dN_i = 0 \quad , \quad \beta \sum \epsilon_i\, dN_i = 0$

حيث α, β معاملي لاكرانج ، وبجمع المعادلتين الاخيرتين نحصل :

$$- \text{L}_n (N_i + g_i) + \text{L}_n N_i + \alpha + \beta \epsilon_i \qquad \text{(د)}$$

وباهمال الوحدة لصغرها مقارنة بالمقدار $N_i + g_i$ نحصل على :

$$\frac{N_i}{N_i + g_i} = EXP - (\beta \epsilon_i)$$

$$\therefore N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \qquad \ldots\ldots (٦ - ٢)$$

ففي الغاز الفوتوني $\sum dN_i$ لا تساوي الصفر لأن عدد الفوتونات غير ثابت لذلك فان $\alpha = 0$ (للغاز الفوتوني) :

$$\therefore N_i = \frac{g_i}{e^{\beta \epsilon_i} - 1} \qquad (٦ - ٣)$$

ولاكتشاف طبيعة β لنظام من الفوتونات لها انتروبي قدره (S) حيث :

$$ds = k\, d\, Ln\, W_{B.E.} = k \sum Ln(1 + \frac{g_i}{N_i})\, dN_i$$

(راجع العلاقة جـ أعلاه)

ومن العلاقة (د) في حالة الاتزان يكون :

$$Ln(1 + \frac{g_i}{N_i}) = \beta \epsilon_i \qquad (\alpha = 0)$$

$$\therefore ds = k \sum \beta \epsilon_i\, dN_i$$

ولكن : $U = \sum_i \epsilon_i dN_i \qquad \therefore dU = \sum \epsilon_i dN_i$

$$\therefore dS = k\beta dU \qquad \therefore \beta k = (\frac{\partial s}{\partial U})_v = \frac{1}{T}$$

$$\therefore \beta = \frac{1}{kT}$$

وعليه فان دالة التوزيع لاحصاء .B.E لغاز الفوتونات تصبح :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\epsilon i / kT} - 1} \qquad \ldots\ldots (٦ - ٤)$$

(٦ - ٤) تطبيقات احصاء بوز - اينشتاين (.B.E)

(أ) - الغاز الفوتوني :

لعله من اهم تطبيقات احصاء .B.E هو في تحليل الاشعاعات الكهرومغناطيسية المحصورة في تجويف (Cavity) بحالة اتزان حراري بين الاشعاع وذرات مادة التجويف. ويسمى هذا الاشعاع باشعاع الجسم الأسود ، حيث ان ذرات الجدار تمتص وتشع الفوتونات حتى تحصل حالة الاتزان حينئذ تكون سرعة الامتصاص تساوي سرعة الانبعاث . ويكون لِطَيْف هذا الاشعاع توزيع للطاقة بدرجة حرارة الاتزان للجسم الأسود ، وهي لا تعتمد على طبيعة مادته . وبما أن الاشعاعات الكهرومغناطيسية تتصرف عند تفاعلها مع المادة كما لو كانت جسيمات طاقتها (hf) حيث (f) تردد الاشعاع وزخمة h / λ او hf / c حيث (λ) طول موجته ، (c) سرعة الضوء ، وسوف نفترض ان هذه الفوتونات المتزنة في التجويف تتصرف كغاز يخضع لاحصاء (.B . E) ونفترض انها لا تتفاعل مع بعضها بل تتأثر فقط بذرات الجدار .

وبما ان الفوتونات غير متميزة ، وان عددها غير ثابت ($\sum dN_i \neq 0$) فبامكان فوتون طاقته fh ان يهيّج الذرة من مستوى استقرارها (ϵ_0) بحيث انها بعودتها الى وضع استقرارها تبث عدداً من الفوتونات بطاقات hf_1, hf_2, hf_3 . . . الخ . بحيث ان طاقة الفوتون المهيّج يساوي مجموع طاقات الفوتونات المنبعثة :

$$hf = hf_1 + hf_2 + hf_3 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

لذلك فان $\alpha = 0$ وتصبح دالة التوزيع للفوتونات :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\epsilon i / kT} - 1}$$

ويمكن اعتبار طيف الفوتونات شبه متصل عندما تكون أبعاد التجويف كبيرة مقارنة بمعدل طول الموجة .

أي أن الفروقات في مستويات الطاقة $d\epsilon_i$ المسموح بها صغيرة مقارنة بقيمة الطاقة (ϵ_i) ، وتحت هذه الشروط يمكن التعويض عن g_i بالمقدار $g(\epsilon)\, d\epsilon$ وتصبح المعادلة اعلاه بالصيغة :

$$dN_i = \frac{g(\epsilon)\, d\epsilon}{e^{\epsilon i / kT} - 1} \quad \ldots (٤ - ٥)$$

ϵ_3, ϵ_2, ϵ_1, ϵ_0, hf, hf_3, hf_2, hf_1

المخطط (٦ ـ ٤) الفوتون الممتص يولد عدداً من الفوتونات المنبعثة

وبما أن $\epsilon = hf$ لذلك يمكن التعويض عن المتغير (ϵ) بنظيره (f) وتصبح المعادلة الأخيرة بالصيغة :

$$(g\epsilon)\, d\epsilon = g'(f)\, d f = \frac{8\pi V f^2\, df}{c^3} \quad \ldots\ldots (٦ - ٦)$$

حيث $g'(f)\, df$ يمثل عدد انماط الاهتزازات ضمن مدى التردد $f + df, f$ (أو فاصلة الطاقة $d\epsilon$) ولقد ضوعفت قيمة الحد الأيمن لأن هناك اتجاهان مستقلان للاستقطاب ، لكون الأمواج الكهرومغناطيسية مستعرضة . وعليه تصبح المعادلة (٦ ـ ٥) بالصيغة :

$$dN_i = \frac{8\pi V}{c^3} \cdot \frac{f^2\, df}{e^{hf / KT} - 1}$$

فلو رمزنا الى طاقة الاشعاع الواقعة بين مدى التردد $f + df, f$ يساوي $U(f)df$

حيث :

$$U(f)df = dN_i hf\, df$$

وتعرف كثافة الطاقة الطيفية :

$$u(f) = \frac{U(f)}{V}$$

وهي تمثل كثافة الطاقة الاشعاعية لوحدة التردد :

$$\therefore\ u(f) = \left(\frac{8\pi h}{c^3}\right)\frac{f^3}{e^{hf/kT} - 1} \qquad \ldots\ldots (٧ - ٦)$$

وتسمى هذه النتيجة معادلة بلانك الاشعاعية :

(Plank ' s Radiation Formula)

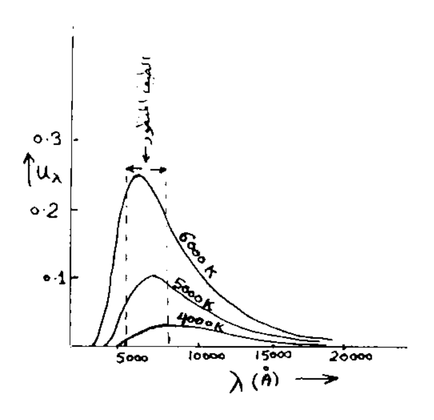
وان تطابق هذه المعادلة مع التجربة تؤيد صحة احصاء .B.E على الفوتونات . ولا بد ان نذكر الطالب بأن مشكلة اشعاع الجسم الأسود وتوزيع طاقته على الترددات المختلفة هي التي اوحت الى (بلانك) للافتراض بأنه متى تفاعلت الاشعاعات مع المادة فانها تُمتص او تُبث على شكل أكمام (Quanta) من الطاقة قدرها (hf) . ولكن اشتقاق بلانك الأصلي للمعادلة أعلاه لم يكن دقيقاً ، لأنه افترض ان طاقة اشعاع المذبذبات (الذرات) في جدار التجويف تعطي طاقة $nhf =$ وليست $hf(n+\frac{1}{2})$ الأكثر دقة ، حيث ان$(\frac{1}{2}hf)$تمثل طاقة الصفر المطلق ، كذلك فانه استخدم احصاء (.M . B) . وبالرغم من صحتها الا انها تعطي نتائج غير دقيقة اذا ما استخدمت في دراسة الحرارة النوعية للجوامد كما أشرنا الى ذلك في الفصل السابق .

(ب) قانون فين (Wien ' s Law)

لو عَبّرنا عن التردد (f) بدلالة طول الموجة (λ) في معادلة بلانك لأصبحت المعادلة (٤ - ٧) بالصيغة :

$$u(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc \, .\, \lambda^{-5}\, d\lambda}{\exp(hc/\lambda kT) - 1}$$

وهذه المعادلة تمثل بالمخطط (٤ ـ ٥) فنلاحظ بأنه كلما ارتفعت درجة الحرارة فان طول الموجة (λm) للطاقة العظمى يقل . ولايجاد العلاقة بين (λm),(T) نفاضل المعادلة ولا سيما المتغيّر : (exp (hc / kT) - 1)



المخطط (٦ ـ ٥) تغير كثافة الطاقة الاشعاعية مع طول الموجة حسب معادلة بلانك

$$\therefore \frac{d}{d\lambda}(\exp hc / \lambda kT) - 1) = 0$$

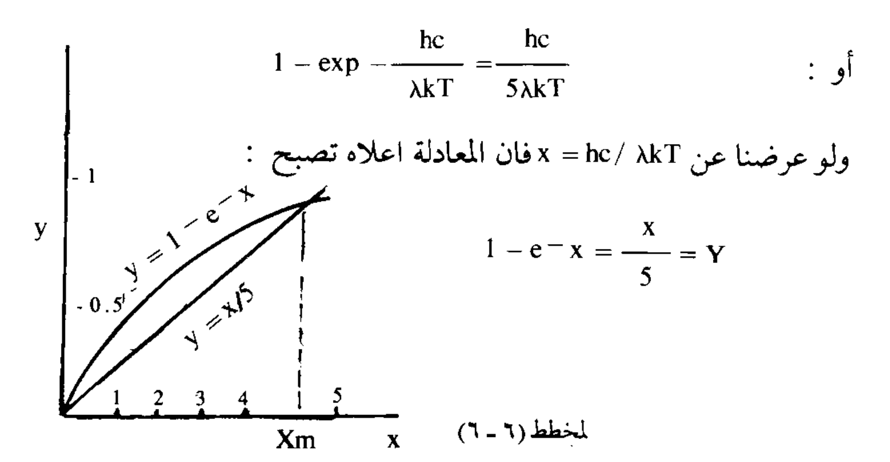
عند $\lambda m = \lambda$

$$5 . \lambda^4 . (\exp hc / \lambda kT) - 1) + \lambda^5 . \exp \frac{hc}{\lambda kT} \left(-\frac{hc}{\lambda^2 kT}\right) = 0$$

أو :
$$1 - \exp -\frac{hc}{\lambda kT} = \frac{hc}{5\lambda kT}$$

ولو عرضنا عن $x = hc / \lambda kT$ فان المعادلة اعلاه تصبح :

$$1 - e^{-x} = \frac{x}{5} = Y$$



المخطط (٦ - ٦)

وتحل المعادلة برسم منحنين للمعادلتين $y = 1 - e^{-x}, y = \chi 5$ وتمثل نقطة التقاطع (x_m) حلاً لها ، حيث تكون قيمته $X_m = 4.96$

$$X_m = \frac{hc}{\lambda_m kT} = 4.96$$

وبالتعويض عن قيم الثوابت c,h . . . . . الخ نحصل على معادلة فين :

$$\therefore \lambda_m T = 0.29 \, Cm . K. \qquad \ldots\ldots \; (٦ - ٨)$$

(جـ) قانون ستيفان ـ بولتزمان :

$$U(f) = \frac{8\pi h}{c^3} \; \frac{f^3}{\text{Exp } hf / kT - 1}$$

ويكون مجموع كثافة الطاقة لجميع الترددات :

$$U = \int_0^{\infty} u(f)\, df = \frac{8\pi h}{c^3} \int \frac{f^3 df}{\exp hf / kT - 1}$$

ولو عرضنا عن hf / kT بالمتغير (x) فان المعادلة تصبح :

$$U = \frac{8\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 \, dx}{e^x - 1}$$

وعندما تقترب T من الصفر يكون مقدار التكامل يساوي $\frac{\pi^4}{15}$ وبما ان الانبعاثية (R_b) للجسم الأسود والتي تمثل كمية الطاقة المنبعثة في الثانية من وحدة المساحة من سطحه تساوي : $(\frac{cU}{4})$

$$\therefore \; R_b = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} T^4 = \sigma T^4 \qquad \ldots\ldots \; (٦ - ٩)$$

وبالتعويض عن قيم الثوابت نجد ان σ (ثابت ستيفان ـ بولتزمان) يساوي : $\frac{٥,٦٧ \times ١٠^{-٥} \text{ ارك}}{\text{ثا . سم}^٢ \text{ ك}^٤}$

(د) الانبعاث المحفز ـ الليزر والميزر (Laser and Maser)

لو أخذنا مجموعة من الذرات المتماثلة والقادرة على الامتصاص والاشعاع عند التردد (f) ووضعناها في مجال لاشعاع الجسم الأسود تتبادل معه الفوتونات . فبإمكان الذرة أن تتهيج بامتصاص فوتون ، فتزداد طاقتها او تشع فوتون فتنقص طاقتها . وهذه الطاقة تأتي او تذهب الى مجال الاشعاع الموضوعة فيه ، وعند الاتزان يتساوى معدل الامتصاص مع الانبعاث . ولقد بينّ اينشتاين ثلاثة عمليات اشعاعية هي : (أ) الامتصاص المحتث (Induced absorption) . (ب) انبعاث محتث (Induced emission) . (جـ) انبعاث آني (Spontaneous emission) كما في المخطط (٤ ـ ٧) .

$(hf = \epsilon_2 - \epsilon_2)$

ϵ_2 ϵ_2 ϵ_2 ϵ_2

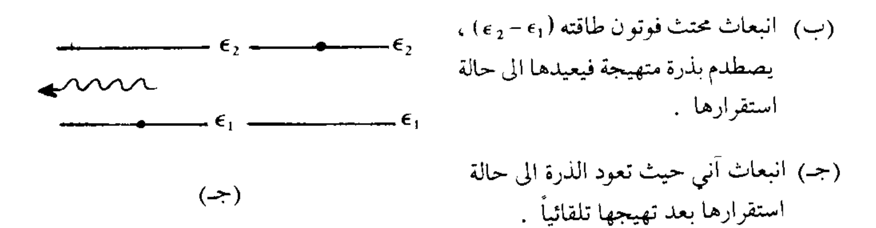
hf

ϵ_1 ϵ_1 ϵ_1 ϵ_1

(ب) (أ)

المخطط (٦ ـ ٧) ثلاثة عمليات تتفاعل بها الفوتونات مع الذرات .

(أ) امتصاص الفوتون يرفع الذرة من مستوى طاقة ϵ_1 الى ϵ_2 .



(ب) انبعاث محتث فوتون طاقته $(\epsilon_2 - \epsilon_1)$ ، يصطدم بذرة متهيجة فيعيدها الى حالة استقرارها .

(جـ) انبعاث آني حيث تعود الذرة الى حالة استقرارها بعد تهيجها تلقائياً .

ويكون المعدل الزمني لذرات الامتصاص المحتث = $B_{12} N_1 u(f)$

والمعدل الزمني لذرات الانبعاث المحتث يساوي : $B_{21} N_2 u(f)$

حيث N_2, N_1 هو عدد الذرات بطاقة ϵ_2, ϵ_1 على التوالي B_{21}, B_{12} معاملا اينشتاين للامتصاص والانبعاث .

أما المعدل الزمني لذرات الانبعاث فيساوي $A_{21}.N_2$ ، لأنه لا يعتمد على المحيط وانما يعتمد على تركيب الذرة وعدد الذرات بطاقة A_{21}, ϵ_2 معامل اينشتاين للانبعاث الآني .

ولكي يتم الاتزان ، فان المعدل الزمني للطاقة الممتصة يساوي المعدل الزمني للطاقة المنبعثة :

$$\therefore \; B_{21} N_2 u(f) + A_{21} N_2 = B_{12} N_1 u(f)$$

وبالحل نحصل :

$$u(f) = \frac{A_{21} / B_{21}}{\frac{B_{12} \, . N_1}{B_{21} \, . N_2} - 1}$$

وباستخدام معامل بولتزمان مع كون $hf = \epsilon_2 - \epsilon_1$ نحصل :

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\beta\epsilon_1} / e^{-\beta\epsilon_2} = e^{\beta hf}$$

ولكي تتفق المعادلة اعلاه مع معادلة بلانك يجب ان تكون :

$$B_{12} = B_{21} \quad , \quad A_{21} = \frac{8\pi h f^3}{c^3} . B_{21}$$

ومن الممكن حساب المعاملات الثلاث اعلاه بواسطة نظرية التكميم . ان التنافس بين الانبعاث والاشعاع يؤدي الى توزيع بلانك عندما تتوزع الذرات تبعاً لمعامل بولتزمان والتي تؤدي الى توزيع متزن للذرات . اما اذا كانت الذرات غير متزنة من الناحية الثرموداينميكية فان كثافة الاشعاع ستشذ عن قانون بلانك . وهذا الشذوذ في حالة الاتزان يكون موجود في عملية الليزر . والكلمة الأخيرة اختصار للعبارة Light Amplification by stimulated Emission of Radiation .

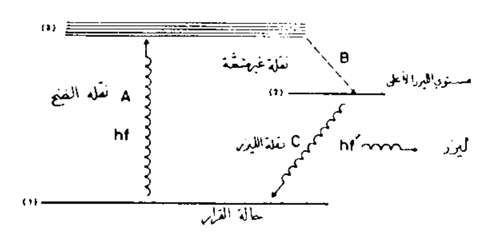
أي تضخيم الضوء بالاشعاع المحفز . كذلك في حالة الليزر للأمواج المايكروية : Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation .

ان جهاز الليزر يعطي ضوءاً كثيف الطاقة آحادي الموجة (تقريباً) ومتوازي (تقريباً) ومتشاكه (Coherent) أي أن أمواج الضوء المنبعثة من قبل الذرات الفردية تكون بنفس الطور .

وللحصول على عملية الليزر ، من الضروري خلق توزيع غير متزن للذرات ، حيث يكون الانبعاث المحفز يفوق الامتصاص والانبعاث الآني ، ففي الشكل (٦ - ٧) لو بدأنا بذرات تسكن مستوى الطاقة ϵ_2 أكثر من تلك التي تسكن ϵ_1 فان الفوتون المتحرر بالانبعاث الآني يحرر فوتوناً ثانياً بعملية الانبعاث المحفز وهذان الفوتونان يحفزان انبعاثات اخرى وسريعاً ما يتجمع سيل من هذه الفوتونات المتلازمة يداً بيد (نفس الطور) فتتضاعف سعة الموجة المنبعثة بعدد الفوتونات المتلازمة بدون أن تؤثر على ترددها . فاذا كان عدد الذرات التي تبث الاشعاع المحفز يساوي (N) فان سعة الموجة الناتجة للضوء المحفز يتضاعف بمقدار (N) . وعليه فان شدة الضوء في الليزر تتناسب مع N^2 وتعتمد على شدة الضوء الساقط ايضاً . أما شدة الضوء الغير متشاكة فانه يتناسب مع (N) وعلى شدة الضوء الساقط .

إن عملية الامتصاص الكبيرة من قبل المرايا في الجهاز تودي الى خفض شدته ، ولتوليد الليزر نحتاج الى وسط نشط يحتوي على الذرات او الجزيئات التي تبث اشعاع الليزر مع بعض الذرات الاخرى التي تساعد على الانقلاب السكاني (Population Inversion) . توضع هذه الذرات في رَنّان بصري(Optical resonator) وهو يتكوّن بأبسط اشكاله من مرآتين صقيلتين توضعان على طرفي الانبوبة التي تحتوي على الوسط النشط(Active Medium) بمسافة تساوي مضاعفات انصاف طول الموجة وهي تمكن ضوء الليزر من الذهاب والإياب بين المرآتين بحيث تسمح لقرابة ١٪ من الضوء بالنفوذ خلالها ، وهو الذي يشكل حصيلة ضوء الليزر الذي يغادر الجهاز .

ولقد تم صنع أول ليزر عام ١٩٦٠ من قبل (ميمان) مستخدماً بلورة اسطوانية الشكل من الياقوت الأحمر (Ruby Crystal) طولها ٤ سم وقطرها $\frac{١}{٢}$ سم .



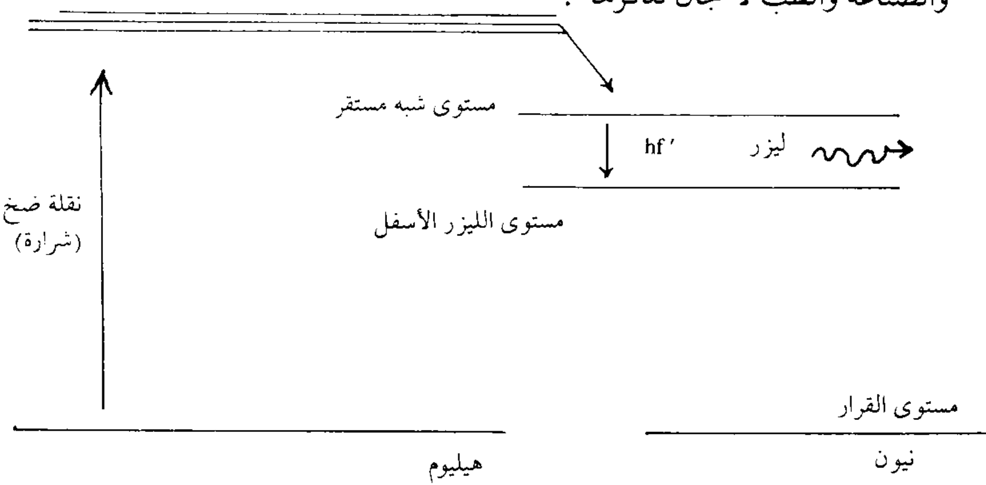
المخطط (٦ ـ ٨)
مستويات الطاقة الثلاثية ونقلاتها الى ليزر الياقوت (المتقطع) .

والياقوت الأحمر يتكوّن من اكسيد الألمنيوم فيه قليل من آيونات الكروم . والتي تعطي اللون الأحمر للبلورة . وتزود البلـورة بطاقـة التهيج (Pumping) من مصباح زينون المتقطع النبضات ، فيتولد الليزر على شكل ضوء أحمر طول موجته تقارب **٦٩٤٣** انكستروم على شكل نبضات أمدها **٠,٥** ملي ثانية .

ومن الاعتبارات المهمة في اختيار المادة الفعالة هو معرفة عمر مستوى الطاقة المتهيّج . فللانبعاث الآني يكون عمره يقـارب ١٠^-٨ ثانية وللمستـويات الشبـه مستقـرة (Metastable States) يكون عمرهـا يقـارب **٣** ملي ثانية مما يساعـد على الانقلاب السكاني . ففي الشكل (٦ ـ ٨) يمثل عمل ليزر الياقوت . حيث تمثل العملية (١ ـ ٣) عملية ضخ الطاقة (تهيّج آيون الكروم) بمقدار ($\epsilon_3 - \epsilon_1$) وعملية العـودة الغـير اشعـاعية (Non Radiative Transition) تمثـل (٣ ـ ٢) فتـكون مصحوبة بضياع الطاقة (حرارة في البلورة) قدرها ($\epsilon_3 - \epsilon_2$) اما البث بالهبوط من المستوى الشبه مستقر (2) الى المستوى الأول (القرار) فيؤدي الى ضوء الليزر بطاقة $hf' = \epsilon_2 - \epsilon_1$.وتسمى العملية اعلاه في ليزر الياقوت ؛ بعملية المستويات الثلاثة (Three levels Scheme) . وهناك عملية أكثر كفاءة تسمى عملية المستويات الأربعة (Four levels scheme) ، حيث يكون المستوى الرابع يحل محل مستوى القرار بالنسبة لنقله الليزر ، فالذرات قبل عملية الضخ تكون مستـويات الليزر فارغـة تقريبـاً مقارنة بمستوى القرار (Ground State) . ولكنه بسبب دالة بولتزمان الأسسية ، فان عملية ضخ صغيرة تكفي للحصول على الانقلاب السكاني .

ان العملية الأخيرة تمكننا من الحصول على ليزر متصل البث . ومن الشائع في المختبرات العلمية هو الليزر الذي تتكوّن مادته النشطة من غازي الهيليوم والنيون (He - Ne Laser) يعطي ضوءاً بموجة ٣٦٢٨ انكستروم تقريباً . ويقوم الهيليوم بعملية الضخ (المخطط ٦ ـ ٩) .

وهناك تقدم سريع في وسائل توليد واستخدام الليزر في المواصلات والتوجيه والصناعة والطب لا مجال لذكرها .



المخطط (٦ ـ ٩) ـ نموذج لأربعة مستويات الطاقة في ليزر He – Ne

(٦ ـ ٥) احصاء فيرمي ـ دايراك (Fermi - Dirac Statistics)

يطبق احصاء فيرمي ـ دايراك على الجسيمات الغير متميزة والتي تخضع لقانون الاستثناء لباولي كما ذكرنا في بداية هذا الفصل ، حيث ينص هذا القانون على انه لا يجوز لأكثر من جسيمة واحدة من أشغال أية حالة طاقة .

لذلك فان عدد الجسيمات (N_i) الممسوحة في أي مستوى طاقة لا يتجاوز عدد الخلايا (g_i) في ذلك المستوى ($g_i \geq N_i$) .

فلو اخذنا عدداً من الجسيمات المتميزة ونمثلها بالحروف c,b,a فان هناك g_i من المواقع للجسيم (a) تاركاً ($g_i - 1$) مكاناً للجسيم الآخر (b) و ($g_i - 2$) موقعاً للجسيم (c) . . و $g_i - (N_i - 1)$ موقعاً للجسيم الأخير .

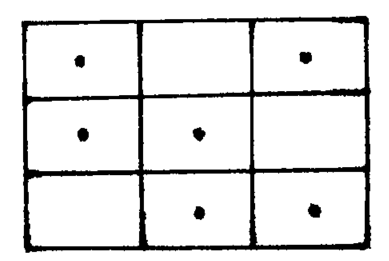
لذلك فان عدد الطرق التي تكون فيها مسلسلة من N_i حرف مخصصة الى g_i من المواقع (الخلايا) تساوي :

$$g_i(g_i - 1) \; .... \; g_i - (N_i - 1) = \frac{g_i\,!}{(g_i - N_i)\,!}$$

وبما ان الجسيمات في احصاء .F.D غير متميزة لذلك يجب قسمة النتيجة على $N_i!$ وبذلك نحصل على :

$$W_i = \frac{g_i\,!}{N_i\,! \quad (g_i - N_i)\,!}$$

فمثلاً لو فرضنا عند المستوى (J) هناك ثلاثة خلايا $(g_i = 3)$ وجسيمتين $(N_i = 2)$ فان $W_i = 3$ لاحظ المخطط (٤ ـ ١٠) . ولإيجاد مجموع الطرق المختلفة المتميزة للتوزيعات .



المخطط (٦ ـ ١٠) توزيع جسيمتين متماثلتين بين ثلاثة خلايا لا تشغل الخلية اكثر من جسيمة واحدة

N_1, N_2, N_3 من بين مستويات الطاقة $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ نضرب الحدود المماثلة للحد أعلاه لكل مستوى طاقة متيسر فنحصل على الاحتمالية الثرموداينميكية (W_{F-D}) حسب توزيع فيرمي ـ دايراك .

$$W_{F.D.} = \prod_{i=1}^{N} \frac{g_i\,!}{N_i\,!(g_i - N_i)\,!} \qquad .... \; (٦ - ١٠)$$

ولاشتقاق دالة التوزيع ، نستخدم نفس الأسس التي طبقت لاشتقاق دالة توزيع .M.B.,B.E أي نجد قيمة :

$$\sum \epsilon_i dN_i = 0 \quad , \sum dN_i = 0 \, , d \ln W_{F.D.} = 0$$

وباستخدام تقريب ستيرلينج $(L_n x! = x L_n x - x)$ تصبح المعادلة

$$\ln W_{F.D.} = \sum \left[g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i) \right] \quad \ldots (٦ - ١٠)$$

$$\therefore \quad - d \ln W_{F.D.} = \sum \left[\ln N_i - \ln (g_i - N_i) \right] d N_i = 0$$

وباستخدام معاملي لاكرانج α, β وجمع المعادلات اعلاه نحصل :

$$\ln N_i - \ln (g_i - N_i) + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

$$\therefore \quad N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \quad \ldots\ldots\ldots (٦ - ١١)$$

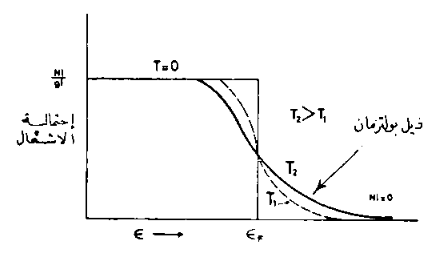
وهي تمثل دالة F.D. . ويمكن البرهنة على ان $\beta = 1 / kT$ أما الكمية (α) فهي تُعَين تحت شرط $\sum N_i = N$ وفي اغلب الأحيان تكون سالبة وتعرف بالكمية ϵ_f والمسماة طاقة فيرمي (Fermi Energy) حيث :

$$\epsilon_F = \pm \alpha kT \quad \ldots\ldots (٦ - ١٢)$$

ويعوّض احياناً عن ϵ_f بالجهد الكيميائي (μ) في درجات الحرارة فوق الصفر المطلق ، لذلك فالمعادلة ٦ ـ ١١ تصبح :

$$\therefore \quad N_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad \ldots (٦ - ١٣)$$

وتلعب هذه الدالة دوراً هاماً في نظرية الالكترونات في المعـادن . ويمـكن تمثيل الدالة (٦ ـ ١٣) بالمخطط (٦ ـ ١١)، حيث تمثـل $\frac{N_i}{g_i}$ باحتمالية أية خلية عند الطاقة ϵ_i تكون مشغولة بالفرميونات وهي تسمى احتمالية الأشغال (Occupation Probability) فقرب الصفر المطلق $(T \to 0, \beta \to \infty)$ تحصل الحالتين ؛ فاما :



المخطط (٦ ـ ١١)

توزيع احتمالية الأشغال كدالة للطاقة في إحصاء (F — D)

$1 \longrightarrow \beta(\epsilon_i - \epsilon_F)$ أي $\frac{N_i}{g_i} \to 1$ وذلك عندما تكون ϵ_i أقل من ϵ_F . او تصبح الدالة (∞) عندما ϵ_i أكبر من ϵ_F (حينئذ $N_i \to 0$) فالشكل (٦ - ١١) يبينّ ان الالكترونات تملىء الخلايا لاوطىء قيمة للطاقة طبقاً لقانون باولي .

(٦ - ٦) توزيع طاقة الغاز الألكتروني :

لتعيين طاقة فيرمي (ϵ_F) نستخدم الشرط التالي : وهو مجموع الالكترونات يساوي مجموع خلايا فضاء الطور ($g_i \approx N_i$) والتي طاقتها لا تزيد على (ϵ_i) . ففي احصاء التكميم يفضل استخدام احداثيات الزخم (P) واحداثيات الموقع بدلاً من احداثيات السرع والموقع في فضاء الطور .

وبما ان توزيع فيرمي متناظر في فضاء الزخم لذلك نستخدم فراغ الزخم الكروي الذي نصف قطره (P) فيكون حجم خلايا فضاء الطور في قشرة كروية سمكها dp (بين $p, p + dp$) تساوي $d^3r d^3p = 8\pi p^2\, dp V$

حيث ضوعفت الكمية بسبب احتواء الالكترون على نوعين من الفتل (البرم) الى الأعلى او الى الأسفل طبقاً لقانون (باولي) ، V حجم المعدن.وبما ان حجم الخلية في هذا الفضاء تساوي h^3 ، لذلك فان : $dg = 8\pi p^2 dp\, V/h^3$

ولكن $\epsilon = P^2 / 2m$ للجسيمة الحرة ، $\therefore\ \epsilon_F = \frac{P_f^2}{2m}$

$$\therefore\ g = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2\, dp = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m\, \epsilon_f)^{3/2}$$

ولكن $g = N$ $\quad n = \frac{N}{V}$ (الكثافة العددية للالكترونات الحرة في المعدن) .

$$\therefore\ \epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \qquad \ldots\ldots (٦ - ١٤)$$

فالجدول (٦ ـ ١) يعطي قيمة ϵ_f لعدد من الفلزات .

ويمكن الوصول الى نفس النتيجة بتكامل المعادلة (٣ ـ ٣٣) من صفر الى ϵ_F مع التعويض عن $\int_0^{\epsilon f} g(\epsilon)\, d\epsilon$ بالمقدار $\frac{N}{2}$ طبقاً لقانون باولي .

ولحساب متوسط الطاقة $\bar{\epsilon}$ نستخدم العلاقة المألوفة :

F(e.v.)	$T_F(k) \times 10^4$	المعدن
4.72	5.5	Li
3.12	3.7	Na
2.14	2.4	K
7.04	8.2	Cu
5.51	6.4	Ag

الجدول (٦ ـ ١) طاقة ودرجة حرارة فيرمي لبعض المعادن

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{N} \int \epsilon_i dN_i$$

ولكن :

$$dg = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

لأن :

$$\bar{\epsilon} = p^2/2m \, , \int_0^{\epsilon F} dg_i = N$$

لذلك فان :

$$\bar{\epsilon} = \int_0^{\epsilon F} \epsilon^{3/2} d\epsilon \Big/ \int_0^{\epsilon F} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

$$\therefore \bar{\epsilon} = 3/5\, \epsilon F \qquad \ldots\ldots (٦ ـ ١٥)$$

فللموصلات الجيدة $\bar{\epsilon}$ تساوي بضعة (e.v. . إ .ف) ، أي ان الالكترون يسير بسرعة تتجاوز الف مرة سرعة الصوت حتى عند الصفر المطلق !!

ويمكن وضع المعادلة (٦ ـ ١٣) بالصيغة التفاضلية :

$$dN(\epsilon) = \frac{dg}{Exp\,(\epsilon - \epsilon_F)/kT + 1}$$

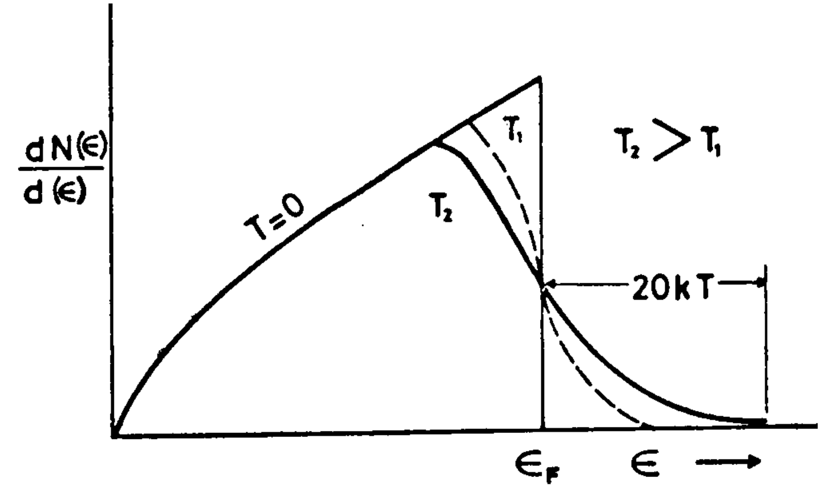
$$= \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \cdot \frac{\epsilon^{1/2}\,d\epsilon}{(exp(\epsilon - \epsilon_F)/kT + 1)}$$

..... (٦ ـ ١٦)

$$\therefore \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{\epsilon^{1/2}}{(exp(\epsilon - \epsilon F)/kT + 1)}$$

والمعادلة الأخيرة تمثل معادلة فيرمي ـ دايراك لتوزيع طاقة الالكترونات الحرة . وعموماً تصح للفرميونات الحرة . . وهي تمثل في المخطط (٦ ـ ١٢) وتكون طاقة الحالات التي تشغلها الالكترونات المتهيجة (المثارة) تتجاوز (ϵ_F) بحدود (20kT) فمن الجدول (٦ ـ ١٢) نجد طاقة فيرمي تزيد كثيراً على الطاقة الغاز بدرجة حرارة الغرفة (والتي تقارب ٢٥ . و . إ . ف) .

ولحساب درجة حرارة (T_F) الغاز الذي يمتلك طاقة فيرمي نستخدم العلاقة :



المخطط (٦ ـ ١٢) ـ توزيع طاقة الفرميونيات الحرة (الألكترونات) مع درجة الحرارة

$$\epsilon_F = k\,T_F \qquad \text{..... (٦ ـ ١٧)}$$

حيث T_F تسمى درجة حرارة فيرمي ، وباستخدام حجم مولي للنحاس قدره ٧,٢ سم ٣ وعلى فرض انه يحتوي الكترون حر لكل ذرتين ، فيكون عددها في المول الواحد يقارب ٣ × ١٠^٢٣ وتكون T_F تساوي ٥ × ١٠^٤ ك !

أي ان الالكترون الحر عند الصفر المطلق في المعدل له طاقة غاز بدرجة حرارة ٥ × ١٠^٤ ك ، وتسمى هذه الطاقة بطاقة الصفر المطلق للغاز الالكتروني .

(٦ - ٧) الحرارة النوعية للالكترونات الحرة في المعدن :

عندما يسخن المعدن الى درجة حرارة T فان الالكترونات التي طاقتها قرب ϵ_F ترتفع الى حالات عليا من الطاقة ، ولحساب تأثير طاقة هذه الالكترونات الحرة على الحرارة النوعية للمعدن (c_e) نستخدم احضاء (F . D.) .

ولايجاد الطاقة الداخلية (U) للالكترونات نستخدم العلاقة :

$$U = \int_0^{\infty} \frac{g(\epsilon) \quad d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1}$$

ولكن : $^3/_2$

$$g(\epsilon)\, d\epsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2}\, d\epsilon$$

وباستخدام المعادلة (٦ - ١٤) مع المعادلة الأخيرة يكون :

$$g(\epsilon)\, d\epsilon = \frac{3N\, \epsilon^{1/2} \;\; d\epsilon}{2\, \epsilon_F^{3/2}}$$

$$\therefore \; U = \frac{3N}{2\, \epsilon_F^{3/2}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2}\, d\epsilon}{\mathrm{Exp}\,(\epsilon - \epsilon_F)/kT + 1}$$

ان تكامل المعادلة الأخيرة صعب للغاية ، ولكن تكاملها ممكن تحت ظروف خاصة ، فمثلاً عندما تكون $\frac{T}{T_F}$ صغيرة (في درجات الحرارة الواطئة) فيمكن تكاملها على شكل متوالية ، وبأخذ الحدين الأولين فقط من المتوالية نحصل :

$$U = \frac{3N_o \epsilon_F}{5} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT^2}{\epsilon_F} \right) + \ldots\ldots \right]$$

حيث $\frac{3}{5} N_o \epsilon_f$ هو متوسط الطاقة عند الصفر المطلق للمـول الواحـد من الالكترونات :

$$\therefore \; C_e = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = N_o k \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\epsilon_F} +$$

أو : $(T << T_F)$

$$c_e = \alpha T \qquad \ldots\ldots (٦ - ١٨)$$

حيث α ثابت لذلك المعدن ، فيكون تأثير طاقـة الالكترونـات مهمـة في المعدن في درجات الحرارة الواطئة عند منطقة قانون (ديباي) وعليه فان (C_v) للجامد الموصل يمكن التعبير عنها بالمعادلة :

$$\frac{C_v}{3R} = 77.9 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \left(\frac{T}{T_F} \right) \ldots\ldots (٦ - ١٩)$$

مثال محلول :

احسب ضغط الغاز الالكتروني (P_e) داخل قطعة من معدن عند درجة حرارة الصفر المطلق .

$$P = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

ولكن عند $T = 0$ (راجع الفقرة الأخيرة) :

$$u = \frac{3N \epsilon_F}{5}$$

$$P_e = - \frac{3N}{5} \left(\frac{\partial \epsilon_F}{\partial v} \right)$$

ولكن :

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{N}{v}\right)^{2/3}$$

$$\therefore \ L_n \epsilon_F = -\frac{2}{3} \ L_n V + C$$

$$\therefore \ \frac{\epsilon_{Fn}\ \epsilon_F}{\partial V} = -\frac{2}{3} \ \frac{\epsilon_F}{V}$$

$$\therefore \ P_e = \frac{2}{5} \ \frac{N}{V} \epsilon_F = \frac{16\pi}{15} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon^{5/2}$$

فمن الجدول (٦ ـ ١) مثلاً نجد (ϵ_F) للنحاس تقارب (٧)إ . ف . وعند تعويض عن قيمتها (بالارغ) ، m كتلة الالكترون (h) ثابت بلانك نجد أن :

$P_e = 4 \times 10^5$ atmosphere

وبالرغم من هذا الضغط الهائل الا انه الالكترونات لا تهرب من المعـدن بسبـب حاجز الجهد عند السطح .

(٦ ـ ٨) الغاز المثالي في احصاء التكميم :

ان جميع الجسيمات تخضع اما لاحصاء .F.D أو .B.E لذلك حتى الغاز المثالي يجب تحليله من وجهة نظر احصاء التكميم .

فلو فرضنا على سبيل المثال ، بأن الغاز المثالي يخضع لاحصاء .B.E وهـي الحالة الأكثر شيوعاً ، لأن الجزيئات تمتلك فتل اما صفر او الوحدة من ($\hbar$) فيكون عدد الجسيمات بين الطاقتين $\epsilon, \epsilon . d + \epsilon$ يساوي :

$$dN(\epsilon) = 4\pi V \left(\frac{2m^3}{h^3}\right)^{1/2} \ \frac{\epsilon^{1/2}\, d\epsilon}{e^{\alpha + \epsilon / kT} - 1}$$

فلنضع $x = \frac{kT}{\epsilon}$ ولكن Z للغاز المثالي تساوي : $\frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}$

$$\therefore N = \frac{2Z}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\, dx}{e^{\alpha + x} - 1}$$

وبما ان α موجب في احصاء B.E. وباستخدام نظرية ذات الحدين تكون :

$$(e^{\alpha + x} - 1)^{-1} \approx e^{-\alpha} (e^{-x} + e^{-\alpha - 2x} + \ldots)$$

وبالتعويض والتكامل للمعادلة الأخيرة نحصل :

$$N = Ze^{-\alpha} (1 + \frac{1}{2^{3/2}} e^{-\alpha} + \ldots\ldots)$$

وكتقريب اولي نضع $\alpha = \frac{N}{Z}$ ثم نقوم بتقريب ثاني ، لنحصل :

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z} (1 + \frac{1}{2^{3/2}} e^{-\alpha} + \ldots)^{-1} \approx \frac{N}{Z} (1 - \frac{1}{2^{3/2}} \frac{N}{Z} + \ldots)$$

$$\therefore U = \int_0^\infty \epsilon dN(\epsilon) = \frac{2ZkT}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{X^{3/2}\, dx}{e^{\alpha + x} - 1}$$

$$\approx \frac{3kTZ}{2} e^{-\alpha} (1 + \frac{1}{2^{5/2}} e^{-\alpha} + \ldots\ldots)$$

وبالتعويض عن قيمة $e^{-\alpha}$ نحصل :

$$U = \frac{3NkT}{2} (1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{Z} + \ldots\ldots) \qquad \ldots\ldots (٦ - ٢٠)$$

ولكن :

$$P = -(\frac{\partial u}{\partial v})_T = -N_i (\frac{d\epsilon_i}{dv})_s$$

فلغاز في مكعب حجمه V نجد :

$$\epsilon_i = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m} V^{-2/3} \qquad (٦ - ٢١)$$

$$\therefore \frac{\partial \epsilon_i}{\partial v} = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_i}{V}$$

$$\therefore P = \frac{2}{3} \sum \frac{v_i \epsilon_i}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

وبالتعويض عن U في المعادلة (٦ ـ ٢٠) نجد :

$$\therefore P = \frac{NkT}{V}\left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \cdot \frac{N}{V}\right) \quad \ldots\ldots (٦ - ٢١)$$

أي ان تأثيرات التكميم في احصاء .B.E تودي الى تقليل الضغط والطاقة الداخلية لغاز .M.B المثالي .

اما بالنسبة لغاز .F.D فلقد سبق واشتققنا الضغط والطاقة الداخلية عند الصفر المطلق ، اما في درجات الحرارة العالية جداً (حيث α موجبة) فان الاشارة السالبة في المعادلة (٦ - ٢٢) تصبح موجبة . اما في درجات الحرارة الواطئة (α سالبة) فان الضغط لغاز .F.D يزداد عن قيمته في الصفر المطلق .

(٦ - ٩) حالة التحلل وعدم التحلل في الاحصاءات المختلفة

(Degenerate and Nondegenerate State)

لمعرفة كون التوزيع متحللاً او عدمه ، يجب حساب الجهد الكيميائي μ (وهو يساوي ϵ_F تقريباً ، راجع السؤال ٢٣) ومن ثم حساب $e^{-\mu/\epsilon_F}$ ولكن :

$$N = \int dN_i = \text{Exp}\, \mu / kT \; . \; d g_i \,\text{Exp} - \epsilon_i / kT$$

ولكن :

$$dg_i = 4\pi V P_i^2 \; dp_i/h^3 \quad , \epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$$

وبالتعويض نحصل :

$$e^{-\mu/kT} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \; \frac{V}{N}$$

ويمكن البرهنة ان وحدات الحد الأيمن لها وحدات معدل عدد خلايا فضاء الطور لكل جسيمة . وهو بذلك يتناسب مع $e^{-\mu/kT}$ لذلك فللاحصاء التقليدي يكون $e^{-\mu/kT} >> 1$ أي ان خلايا الطور متوفرة للجزيئات ، ولتوضيح ذلك نأخذ المثال التالي : -

مثال محلول : -

احسب القيمة التقريبية للكمية $e^{-\mu/kT}$ للحالات التالية :

أ ـ جزيئات النايتروجين تحت الظروف الاعتيادية .

ب ـ سائل الهيليوم عند درجة غليانه .

جـ ـ الكترونات في البلازما تحت الظروف الاعتيادية .

الحل :

أ ـ لجزيئات النايتروجين :

$$m_{N_2} = 5 \times 10^{-23}\ gm\ ,\ T = 300k$$

$$h^3 = 2 \times 10^{-79} e \mid g \cdot sec\ ,\ \frac{V}{N} \approx 4 \times 10^{-20} / Cm^3$$

$$e^{-\mu / kT} \approx 10^7$$

لذلك يصح احصاء .M.B على الهواء الذي نستنشقه .

ب ـ لسائل الهيليوم : $T = 4.2\ K\ ,\ m_{He} \approx 6 \times 10^{-24}\ gm$:

$$\therefore \frac{V}{N} \approx 5 \times 10^{-23} / Cm^3 \quad \rho = 0.12\ gm / cm^3$$

$$\therefore e^{-\mu / kT} \approx 1$$

لذلك فان الاحصاء التقليدي لا يصح على سائل الهيليوم بسبب ظهور تأثيرات التحلل التكميمي (Quantum Degeneracy) عند نقطة الغليان .

جـ ـ اما بالنسبة للالكترونات تحت ظروف البلازما في المختبر ، فان :

$$T \approx 10^3 K\ ,\ m_e = 10^{-27}\ gm\ ,\ \frac{N}{V} \approx 10^{12}$$

$$\therefore e^{-\mu / kT} \approx 10^8$$

أي ان التأثيرات التكميمية مهملة .

(٦ ـ ١٠) نموذج الالكترونات الحرة في المعادن :

(Free electron model in metals)

لقد بيّنا في الفصل الثاني بأن النظرية الحركية للغازات لا تفسر التوصيل الحراري والكهربائي للمعادن بصورة ناجحة ، ولكن احصاء .F.D على الالكترونات يفسر هاتين الظاهرتين بنجاح ، وكما بيّنا ، فانه فسر ايضاً تأثير طاقة الالكترونات على الحرارة النوعية للمعدن ، ولا سيما قرب الصفر المطلق حيث تتوقف الحركة الاهتزازية لذرات المعدن وتصبح الحركة الالكترونية هي الممول الوحيد للحرارة النوعية للمعدن .

ان حركة الالكترونات داخل المواد الصلبة تحت تأثير الجهد الموجب للشبكة البلورية ، هي تلك الحركة المقننة التي نحصل عليها بحل معادلة شرودنكر ، كما ذكرنا في الفصل الثالث . ونتيجة لهذه الحسابات نجد ان مستويات الطاقة المقننة (المكممة) المتاحة لهذه الألكترونات متقارنة جداً في القيمة أي $d\epsilon = E_{i+1} - E_i << kT$ الى الحد الذي يمكن معه اعتبار الطاقة (ϵ) للالكترونات دالة متصلة ، فلو رسمنا العلاقة بين ϵ والعدد الموجي ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$) للالكترون الحر لحصلنا على الشكل (٦ ـ ١٣ أ) .

حيث :

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

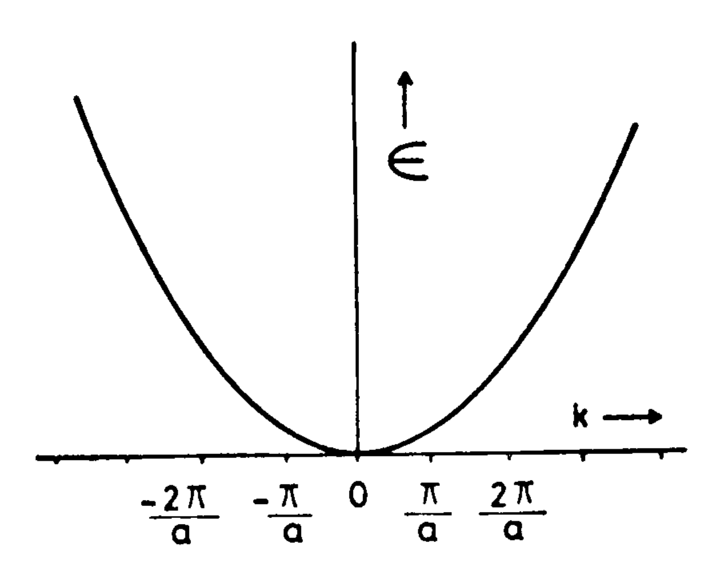
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = n\frac{\pi}{a} \qquad (n = 1,2,3\ \ldots)$$

λ هو طول موجة الالكترون الواقفة في بلورة المعدن التي تكون الفواصل بين ذراته (a) .

حيث :

$$\lambda = 2a$$

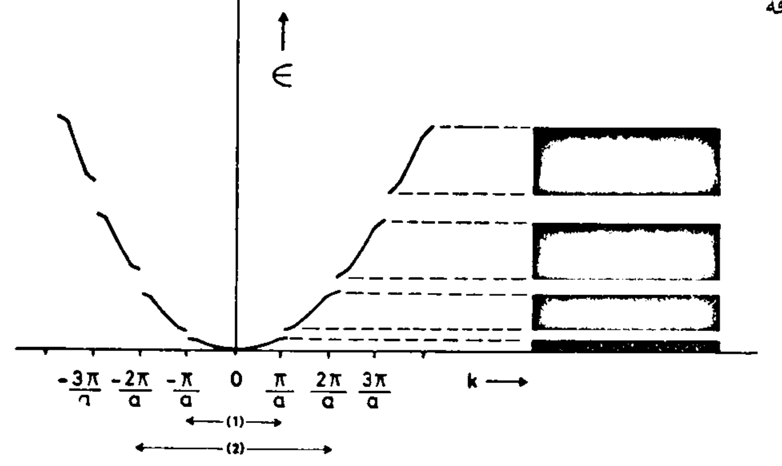
والحقيقة ان طاقة الالكترون في المعدن لا تكون متصلة (حرة) دائماً بسبب الطاقة الكامنة لايونات المشبك البلوري . فتنتج عنه مناطق منفصلة لقيم k عند المناطق :



المخطط (٦ ـ ١٣ أ) ـ طاقة الألكترون الحر دالة متصلة

$$k = n \frac{\pi}{a}$$

حيث : $n = \pm 1 \pm 2 \pm 3 \ldots$ (المخطط ٦ ـ ١٣ ب) . وتحصل فجوات الطاقة (Energy Gaps) وما عدا هذه الفجوات فان الالكترونات في المشبك تتحرك بطلاقة



المخطط (٦ ـ ١٣ ب) ـ طاقة الألكترون في البلورة دالة متقطعة الى K . . (لاحظ مناطق بريلون ١، ٢)

ان التوصيل الكهربائي والحراري في المعادن مصدره الكترونات التـوصيل (Conduction Electrons) . وهذه اصلاً هي الكترونات التكافوء في ذرات المعادن والتي اصبحت الكترونـات مشاعـة ، أي لا تمُـت لذرة معينـة ، وتـكون غازاً الكترونياً متحللاً ذو درجة تحلل كبيرة ، ويسمى غاز فيرمي (Fermi gas) لأنه يخضع لاحصاء F . D .

فبالرغم من وجود تفاعل بين الغاز الالكتروني والشبكة الآيونية الموجبة في بلورة الجسم المعدني ، وكذلك يوجـد تفاعـل آخـر بـين الكترونـات التـوصيل نفسها ، إلا أن هذه التفاعلات ضئيلة الى درجة يمكن اهمالها ، وبالتـالي يمـكن اعتبار غاز فيرمي ، غاز حر ، أي غاز مثالي ، ونعلل هذا القول كما يلي :

من المعروف ان كل المعادن في درجات الحرارة الواطئة القريبة من الصفـر المطلق ، لها معامل توصيل كهربائي عالي القيمـة ، أي أن جميع المعـادن تصبـح موصلات مفرطة (Super Conductors) للكهربائية ، وذلك يعنـي ان الكترونـات التوصيل تنساب حرة مطلقة بدون ادنى مقاومة داخل المعدن عند درجات الحرارة الواطئة القريبة من الصفر المطلق . وتعمل الشبـكة الآيونية الموجبـة في بلـورات المعدن على فصل الكترونات التوصيل جزيئاً عن بعضها ، أي تعمـل على تقليل مقدار التفاعل (Interaction) بين هذه الالكترونات بمقدار يمكن اهمالـه . فلقـد ذكرنا في الفصل الثالث أن جميع مستويات الطاقة المتاحة لالكترونـات التـوصيل داخل المعدن عند درجة الصفر المطلق مشغولة تماماً من اوطيء مستوى طاقة وحتى مستوى طاقة فيرمي ، وكما ذكر فان ϵ_F لأغلب المعادن تقارب ٤,٥ (ا . ف) .

فلو فرضنا وقوع تفاعل بين الكترونين داخل المعدن عند درجة الصفر المطلق ولتكن (J),(i) هما حالتا التكميم للالكترون قبل التفاعل . فبعد التفاعل المزعـوم يتشتت الالكترون ان الى حالتي التكميم ('i) ، ('J) .

ولكن جميع حالات التكميم ('J',i) والتي يمكن ان يتشتت اليهما الالكترون بعد التفاعل مشغولة تماماً ، وحسب قاعدة الاستثناء لباولي (Pauli Exclusion Principle) نستنتج من ذلك استحالـة حدوث ذلك التفاعـل ، ويفسر صحة نموذج الالكترونات الحرة في المعادن .

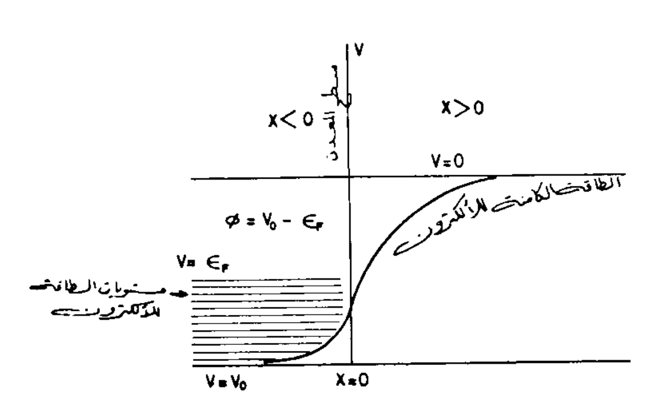
(٦ ـ ١١) ـ ظاهرة الانبعاث الالكتروني الحراري

(Thermoionic Emission)

عند تسخين أي معدن وجد ان بعض الالكترونات تستطيع الهروب من داخل المعدن الى الخارج خلال السطح المعدني . وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة الانبعاث الالكتروني الحراري ، ولقد سبق وطبقنا الاحصاء التقليدي على الالكترونات على فرض انها غاز مثالي ، ولكن النتيجة كانت مغايرة للواقع ، وسوف نطبق نموذج الالكترونات الحرة في المعدن باعتبارها غاز فيرمي .

ان الكترونات التوصيل هذه تتحرك داخل المعدن في مجال جهد ثابت . اما اذا اقتربت من سطح المعدن الداخلي فانها تقع تحت تأثير قوة جذب كبيرة تعيدها الى داخل المعدن . وهذه القوة الجاذبة تتعادل مع الضغط الالكتروني (الهائل المقدار كما بيّنا في المثال المحلول) داخل المعدن بعيداً عن السطح الداخلي ، أي ان طاقة الجهد تزداد فجأة وبشدة اذا اقتربت الالكترونات من سطح المعدن من الداخل ، ثم تثبت ثانية خارج المعدن ، ويمثل الرسم البياني (٦ ـ ١٤) هذه التغيرات في طاقة الجهد داخل وخارج المعدن .

وبما ان الالكترونات حرة داخل المعدن (بالفرض) فان :



المخطط (٦ ـ ١٤)

طاقة الكهد الكهربائي للألكترون داخل وخارج المعدن (المجال الخارجي صفر)

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{P^2x + P^2y + P^2{}_2}{2m}$$

حيث (P) هو زخمها الخطي . فالالكترونات التي تنجح بالهروب من المعدل خلال السطح (x = 0) نتيجة تسخين المعـدن هي تلك التـي لهـا مركبـة زخـم P_x بحيث :

$$P_x \geqslant (2mV_o)^{1}{}_{2}$$

أي :

$$\frac{P^2x}{2m} \geqslant V_0$$

حيث (V_0) هو عمق البئر الجهـدي الناتـج عن الشبـكة الآيونية الموجبـة ، وحينئذ سوف تتغلب الألكترونات (تتسلق البئر) على قوة الجذب الداخلية . اما مركبات الزخم الأخرى Pz,Py فلها ان تأخذ اية قيمة ($\pm \infty$) . ففي الوسط الموصل المتجانس توجد علاقة بين متوسط كثافة التيار الكهربائي $\bar{J}_x$ ومتوسط سرعة انجراف الشحنات في نفس الاتجاه $\bar{V}_x$ حيث :

$$\bar{J}_x = ne \, . \, \bar{V}_x$$

(n) الكثافة العددية للشحنات في الوسط .

وبما ان الكترونات التوصيل متوزعة الى حالات التكميم (i)

$$\therefore \epsilon i = \frac{P^2 i}{2m}$$

$$\therefore \bar{P}_x = m \, \bar{V}_x$$

$$\therefore \bar{J}_x = \sum_i \bar{J}_{xi} = \sum_i n_i e \, \bar{V}_{xi} = \frac{e}{m} \sum_i n_i \, \bar{P}_{xi}$$

وكما ذكرنا سابقاً ، ان مستويات الطاقة لالكترونات التوصيل متقاربـة ، لذلك يمكن استخدام قاعدة تقنين فضاء الطور التقليدية في هذه الحالة ، ويمكن استبدال $\bar{P}_{xi}$. $\bar{J}_{xi}$ $\sum$ بالكميات :

$\frac{edN}{V}$ ، p_x ، J_x ، f على التوالي ، حيث

(e) شحنة الالكترون ، dN هو عدد الكترونات التوصيل في حجم V من المعدن وفي عنصر الحجم d^3P في فضاء الزخم حيث : $d^3P = dP_x\, dP_y\, dP_z$

ويكون عدد خلايا فضاء الطور : $\frac{2V\, dP_x\, dP_y\, dP_z}{h^3}$

والرقم (٢) استخدم طبقاً لقانون (باولي) .

$$dN = \overline{N(p,T)} \cdot \frac{2V\, dP_x\, dP_y\, dP_z}{h^3} \qquad (٦ - ٢٣)$$

حيث :

$$N(P,T) = \frac{dNi}{dgi}$$

ولكن :

$$ni = \frac{dN}{V} = \frac{2}{h^3} \cdot \overline{N(P,T)}\, dP_x\, dP_y\, dP_z$$

$$J_x = \int dJ_x = \frac{2e}{mh^3} \int_{\sqrt{2m\gamma}}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dP_z \int_{-\infty}^{\infty} dP_y\, \overline{N(P,T)}, P_x \; \ldots \qquad (٦ - ٢٤)$$

$$(2mV_0)^{1/2}$$

ولكن تحت الشروط السابقة :

$$\epsilon_F < V_0 \leq \frac{P_x^2}{2m} \leq \epsilon$$

وهذا يعني أن الدالة :

$$e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}} >> 1$$

في هذه الحالة ، فان توزيع فيرمي ـ دايراك (٦ ـ ١٣) يؤول الى التوزيع المسمى ذيل بولتزمان (الشكل ٦ ـ ١١) أي أن :

$$\frac{dNi}{dgi} = N(P,T) = e^{\frac{1}{kT}(p^2/_2m - \mu)}$$

حيث (μ) هو الجهد الكيميائي ويساوي ϵ_F عند الصفر المطلق .
وبالتعويض عن قيمة P بمركباتها ، $\bar{N}(P,T)$ في المعادلة (٦ ـ ٢٤) واجراء التكامل نحصل :

$$J_x = \frac{4\pi me}{h^3} . (kT)^2 . e - \phi\, kT \qquad \ldots\ldots (٦ ـ ٢٥)$$

حيث : $\phi = V_0 - \epsilon_F$

والمعادلة (٤ ـ ٢٥) هي معادلة (دشمان) للانبعاث الحراري الآيوني وتسمى ϕ بدالة الشغل للمعدن (Work Function) وهي تمثل اقل طاقة ممكنة لهروب الالكترون من المعدن الى خارج سطحه .

(٦ ـ ١٢) أشباه الموصلات (Semi Conductors)

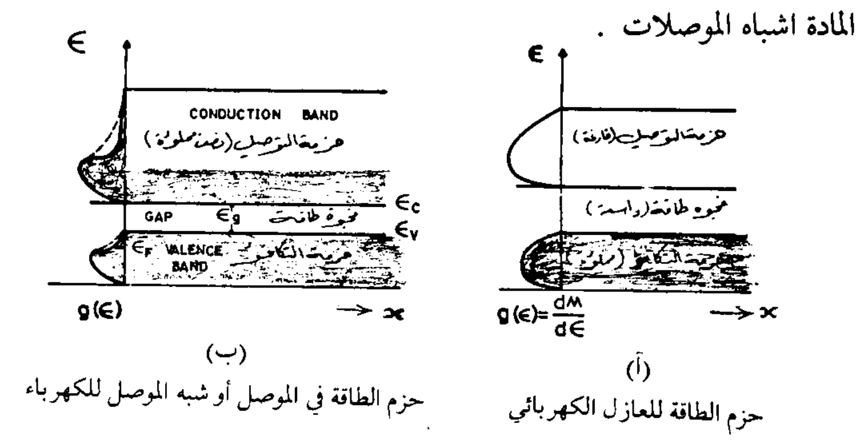
لقد نجح نموذج الألكترونات الحرة في المعادن في تفسير العديد من الظواهر منها الانبعاث الآيوني الحراري والحرارة النوعية للالكترونات قرب الصفر المطلق . . الخ ولكنه يعجز عن تصنيف المواد الصلبة من حيث خاصية التوصيل الكهربائي الى مواد جيدة التوصيل (موصلات) واخرى رديئة التوصيل (عوازل) .

ولقد نجحت فيزياء الحالة الصلبة في تقديم صورة واضحة للتوزيع الكهربائي المختلف والمميز لكل من هذه المواد الصلبة ، مما يجعل بعضها موصلاً جيداً وبعضها الآخر عازل للكهرباء .

ففي نظرية الجوامد نجد أن حركة الالكترونات داخل المواد الصلبة تحت تأثير الجهد الموجب للشبكة البلورية ، هي حركة مقننة نحصل عليها بحل معادلة شرودنكر ، ونتيجة لتلك الحسابات نجد ان مستويات الطاقة المقننة المتاحة لهذه الذرات متقاربة جداً في القيمة ($\epsilon_{i+i} - \epsilon_i << kT$) الى درجة يمكن معه اعتبار ان كل قيم الطاقة (ϵ) في المدى $0 \leq \epsilon \leq \epsilon_v$ متاحة لهذه الالكترونات (المخطط ٦ ـ ١٥) وعند درجة

الصفر المطلق في كل الأجسام الصلبة تكون كل مستويات الطاقة في هذا المدى او المنطقة مشغولة . اي ان متوسط نسبة الاشغال $\bar{N}(\epsilon, 0) = 1$ في المنطقة $0 \leq \epsilon \leq \epsilon_F$ تسمى حزمة طاقة التكافوء (Valence band) وتعلو هذه المنطقة منطقة اخرى للطاقة تقع في المدى $\epsilon_v \leq \epsilon \leq \epsilon_c$ وهي منطقة محرمة (Forbidden band) او غير متاحة للالكترونات .

ان اتساع منطقة الطاقة الممنوعة (فجوة الطاقة) أي قيمة $\epsilon_g = \epsilon_c - \epsilon_v$ هي التي تحدد طبيعة الاجسام الصلبة ان كانت موصلة او عازلة او شبه موصلة . فاذا كانت $kT << \epsilon_g$ صنفت المادة الصلبة من العوازل اما اذا كانت $kT >> \epsilon_g$ كانت المادة اشباه الموصلات .



(ب)
حزم الطاقة في الموصل أو شبه الموصل للكهرباء

(أ)
حزم الطاقة للعازل الكهربائي

المخطط (٦ - ١٥)

ويعلو منطقة الطاقة الممنوعة ($\epsilon_v \leq \epsilon \leq \epsilon_c$) حزمة طاقة اخرى تسمى حزمة التوصيل ، وان طبيعة هذه الحزمة يختلف حسب طبيعة المادة الصلبة فعند الصفر المطلق تكون هذه المنطقة خالية في حالة العوازل واشباه الموصلات ، وتكون مشغولة جزئياً في حالة المواد الموصلة للكهرباء المخطط (٦ - ١٥). فالمخطط اعلاه هو تمثيل بياني لحزم الطاقة المختلفة توضح الفرق بين العوازل والموصلات واشباه الموصلات ، وهي عبارة عن خطوط أفقية بعضها فوق بعض ومتقاربة جداً في الارتفاع ، ارتفاع كل منها يمثل مقدار طاقة الالكترون والامتداد الافقي متساوية الطاقة ويمثل مكان الالكترون اللامحدود داخل الجسم الصلب .

والجدول (٦ ـ ٢) بين قيمة ϵ_g (بالالكترون فولـط) لبعض المواد العازلـة واشباه الموصلة .

الرمز	$\epsilon_g(ev)$	العازل	$\epsilon(ev)$	شبه الموصل	(الرمز)
C	٥,٣٣	الماس	١,١٤	السليكون	Si
Zn O	٣,٢	أكسيد الزنك	٠,٦٧	الجرمانيوم	Ge
Ag Cl	٣,٢	كلوريد الفضة	.,٣٣	التيلوريوم	Te
Cd S	٢,٤٢	كبريتيد الكادميوم	.,٢٣	انتيمون الانديوم	In Sb
			١,٣٤	زرنيخات الكاليوم	Ga As

(الجدول (٦ ـ ٢) ـ طاقة الفجوة لمجموعة من العوازل واشباه الموصلات

(٦ ـ ١٣) اشباه الموصلات الذاتية

(Intrinsic Semi Conductors)

هناك بعض المواد الصلبة المسماة اشباه الموصلات الذاتية (مثـل الجرمـانيوم والسليكون النقيان) تكون عازلة للكهرباء عند درجة الصفر المطلق وبرفع درجة حرارتهـا تتحـــول الى موصـــلات . ففـــي الشـــكل (٦ ـ ١٥) نلاحـــظ توزيع الالكترونات في حزم الطاقة المختلفة ، ويلاحظ ان منطقة التوصيل خالية تماماً من الالكترونات في حالة العوازل ، كذلك اشباه الموصلات الذاتية عند درجة الصفر المطلق . اما منطقة التكافوء ، فمشغولة تماماً عند الصفر المطلق .

وبرفع درجة الحرارة الى (T) ك وعندما تكون $\epsilon_c - \epsilon_v = \epsilon_g \leq kT$ بالتسخين فان بعض الالكترونـات في منطقـة التكافـوء ذات الطاقـة $\epsilon \approx \epsilon_v$ سوف تتهيج (تثـــار Excited) حرارياً وتقفز الى منطقة التوصيل ، وعليه فان متوسط نسبة الأشغال في منطقة التوصيل يزداد من الصفر الى القيمة :

$$\bar{N}(\epsilon, T) = \frac{Ni}{gi} = \frac{1}{e(\epsilon - \mu)/kT + 1}$$

حيث (ϵ) هي طاقة الالكترونات المثارة في منطقة التوصيل حيث $\epsilon > \mu$ أي أن لهذه الالكترونـات يكون $Exp(\epsilon - \mu)/kT >> 1$ وتصبـح المعادلـة اعـلاه بالصيغـة (باهمال الوحدة) :

$$\bar{N} (\epsilon, T) = exp - (\epsilon - \mu) / kT$$

وان عدد تلك الالكترونات المثارة حرارياً ضمن مدى الطاقة $\epsilon + d\epsilon, \epsilon$ هي :

$$dNe = N_e (\epsilon, T) \quad g(\epsilon) d\epsilon$$

حيث $g(\epsilon) d\epsilon$ هي عدد حالات التكميم الموجودة في المدى

$\epsilon + d\epsilon, \epsilon$ حيث : $\epsilon \geqslant \epsilon_g = \epsilon_c - \epsilon_v$

ولكن :

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e^*)^{3/2} (\epsilon - \epsilon_g)^{1/2} d\epsilon$$

حيث m_e^* هي الكتلة الفعالية للالكترون في المعدن (وهي لا تساوي كتلة الالكترون الحر عادة وهي تعتمد على العدد الموجي k للالكترون وعلى طاقته) .

فاذا وضعنا :

$$C_e^* = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_e^*)^{3/2}$$

وكاملنا المعادلة السابقة لحساب Ne للالكترونات المثارة حرارياً من منطقـة التكافوء الى منطقة التوصيل نحصل :

$$Ne = C_e^* \int_{=\epsilon_g}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_g)^{1/2} EXP - \left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) d\epsilon$$

وبالتعويض عن $\frac{\epsilon - \epsilon}{kT}$ بالمقدار (α) نجد :

$$Ne = C_e \ EXP\left(\frac{\mu - \epsilon_g}{kT}\right) (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx$$

ولكن قيمة التكامل الأخير تساوي $(\pi)^{1/2} \, {}^{1}\!/_{2}$ لذلك فان ·

$$Ne = \frac{(\pi)^{1/2}}{2} C_e^* (kT)^{3/2} \ exp (\mu - \epsilon_g) / kT \qquad .... (٢٦ - ٦)$$

اما منطقة التكافوء ، أي في مدى الطاقة $0 \leq \epsilon \leq \epsilon_v$ فنجد أنه عند درجة الصفر المطلق تكون $\overline{N(\epsilon,0)} = 1$ وبعد التسخين تخرج بعض الالكترونات من تلك المنطقة تاركة عدد مساوي لها من الثقوب (Holes) الموجبة وبالتالي يقل معدل الاشغال $\overline{N}(\epsilon,T)$ الى قيمته :

$$\frac{1}{\exp(\epsilon - \mu)/kT + 1}$$

حيث $0 \leq \epsilon \leq \epsilon_v$ كذلك فان $\epsilon < \mu$ أي ان طاقة الالكترون في هذه المنطقة أقل من طاقة فيرمي .

وبما ان نسبة متوسط الأشغال بالالكترونات $\overline{N_e(\epsilon, T)}$ مضافاً اليه متوسط نسبة الأشغال للثقوب $\overline{N_h(\epsilon, T)}$ في منطقة التكافوء يساوي الوحدة أي ان :

$$\overline{N}_e(\epsilon,T) + \overline{N}_h(\epsilon,T) = 1$$

وبالتعويض عن قيمة $N_e(\epsilon,T)$ من العلاقة السابقة ولكون $\epsilon < \mu$ في منطقة التكافؤ نحصل :

$$\overline{N}_h(\epsilon,T) = \frac{1}{\mathrm{Exp}(\mu - \epsilon)/kT + 1} \approx \mathrm{Exp} - \left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right)$$

كذلك فان عدد الثقوب في منطقة التكافوء في مدى الطاقة $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$ هو :

$$dN_h(\epsilon, T) = \overline{N}_h(\epsilon, T)g(\epsilon)d(\epsilon)$$

وباعتبار $\epsilon = 0$ فان قيمة مستويات الطاقة في منطقة التكافوء تصبح سالبة وعلى ذلك فان عدد حالات التكميم المتاحة للثقوب في المدى $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$ هي :

$$g(\epsilon)\,d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3}(2m_h^*)^{3/2}\ (-\epsilon)^{1/2}\,d\epsilon$$

وبالتعويض والتكامل على كل منطقة التكافوء ، نجد أن عدد الثقوب (N_h)

$$N_h = C_h^* \int_{-\infty}^{0} (-\epsilon)^{1/2} e^{-(\mu - \epsilon)/kT} d\epsilon \qquad \ldots (٦ - ٢٧)$$

حيث :

$$C_h^* = \frac{4\pi V}{h^3}(2m_h^*)^{3/2}$$

وبالتعويض عن $x = -\frac{\epsilon}{KT}$ تكامل المعادلة (٦ ـ ٢٧)

$$N_h = -e^{-\mu/kT} C_h^* (kT)^{3/2} \int_{\infty}^{0} x^{1/2} e^{-x}\, dx$$

$$= C_h^* \frac{\pi^{1/2}}{2}(kT)^{3/2} \quad e^{-\mu/kT} \qquad \ldots\ldots (٦-٢٨)$$

وحيث ان : $N_h = N_e$

وبتساوى المعادلتين (٦ ـ ٢٦) (٦ ـ ٢٨) نحصل على قيمة (μ) لاشباه الموصلات الذاتية.

$$\mu = \tfrac{3}{4}\ kT \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) + \frac{\epsilon_g}{2} \qquad \ldots (٦-٢٩)$$

فعند الصفر المطلق يكون : $\mu = \epsilon_g/2$

(٦ ـ ١٤) معامل التوصيل الكهربائي لأشباه الموصلات الذاتية

اذا فرضنا ان بلورات الجسم الصلب لشبه الموصل الذاتي متجانسة الخواص مع الاتجاه (Isotropic) فان معامل التوصيل الكهربائي (σ) للمادة الشبه موصلة يعبّر عنه بالعلاقة :

$$\sigma = en\,\mu_{mob} \qquad \ldots\ldots (٦-٣٠)$$

حيث e شحنة الالكترون (أو الثقب) ، n الكثافة العددية لها μ_{mob} معامل الانجراف Mobility لناقلات الشحنة (لاحظ أن μ_{mob} لا علاقة له بالجهد الكيميائي μ) ويعرف μ_{mob} من العلاقة .

$$\underline{V} = \mu_{mob}\,\underline{E} \qquad \ldots (٦-٣١)$$

حيث $\underline{V}$ سرعة حاملات الشحنة بتأثير المجال الكهربائي $\underline{E}$

ويسبب وجود الالكترونات والثقوب في المواد الشبه الموصلة الذاتية فان :

$$\sigma = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h) \qquad \ldots (٦ - ٣٢)$$

حيث n_h يمثل الكثافة العددية للثقوب ، μ_h معامل الانجراف لها ، e القيمة العددية للشحنة .

$$n_e = \frac{N_e}{V} , n_h = \frac{N_h}{V}$$

ولكن :

$$n_e = n_h = \sqrt{\frac{N_e N_h}{V}} = \frac{2}{h3}(2\pi kT)^{3/2}(m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\epsilon_g/2kT}$$

$$n_e = \frac{N_e}{V} , n_h = \frac{N_h}{V} \qquad \frac{2}{h^3}$$

$$\sigma = \frac{2e}{h^3}(m_e^* m_h^*)^{3/4}(\mu_e + \mu_h)(2\pi kT)^{3/2} \; e - \epsilon_g/2kT \qquad (٦ - ٣٣)$$

$$\therefore \; \ln\sigma = A + \frac{3}{2}\ln T - \frac{\epsilon g}{2kT} \qquad \ldots\ldots\ldots (٦ - ٣٤)$$

وحيث (A) كمية ثابتة . ولكن تغير الحد $\frac{\epsilon_g}{2kT}$ اسرع من تغيّر lnT لذلك فان العلاقة (٦ - ٣٤) تعطي خطاً مستقيماً تقريباً (المخطط ٦ - ١٦) .

أي أن σ تزداد مع T لأشباه المواصلات الذاتية على عكس المعادن (الموصلات) عند تسخينها .



المخطط(٦ - ١٦) تغيّر معامل التوصيل الكهربائي مع درجة الحرارة لاشباه الموصلات الذاتية .

(٦ - ١٥) الانتقال من الاحصاء الكمي الى الاحصاء التقليدي :

لقد تطرقنا في هذا الفصل الى مفاهيم الميكانيك الكمي لتفسير الظواهر الفيزيائية ، ولا بد من معرفة الشروط التي تنقلنا من الاحصاء الكمي الى الاحصاء

التقليدي (الكلاسيكي) . على مجموعة من (n) جسيمة . ففي نظرية التكميم تكون دالة الحجز :

$$Z = \sum gi \, Exp - (E_i / kT)$$

حيث Ei هي طاقة مستوى التكميم للجسيمة (i)،(gi) هو درجة التحلل لذلك المستوى ذو الطاقة (Ei) ، وللحصول على دالة الحجز المجهرية التقليدية،اي للانتقال من الميكانيك الكمي الى الميكانيك التقليدي ، نجري التغيرات التالية :

١ - نبدل gi بالمقدار $\frac{dr^3 \, dp^3}{h^3}$ في فضاء الطور وهي تساوي عدد حالات التكميم المتاحة للجسيات في المنطقة المحصورة بين المتجهين r+dr,r وبزخم يقع في المدى $\underline{P}+d\underline{p},\underline{p}$

٢ - نستبدل Ei المكممة بالطاقة التقليدية (E) حيث $0 \leq E \leq \infty$ وذلك لأنه في الاحصاء التقليدي كما هي الحالة في الميكانيك التقليدي تكون طاقة الجسيمة متصلة وغير مقتصرة على قيم محددة ، كما في حالة التكميم ، بل تأخذ قيماً من الصفر والى ما لا نهاية .

٣ - نستبدل اشارة الجمع Σ في الميكانيك الكمي باشارة التكامل ($\int$) في الميكانيك التقليدي ، لكون الدالة في الحالة الأولى منفصلة وفي الحالة الثانية متصلة ، والتكامل يشمل فراغ احداثيات الازاحة وفراغ الزخم المقترن بها . لذلك فان دالة الحجز التقليدي Zc تصبح :

$$Zc = \frac{I}{h^3} \iint d^3\underline{r} \, d^3\underline{p} EXP - E_i / kT$$

فللغاز المثالي مثلاً تكون العلاقة بين الطاقة (E) والزخم و(P) :

$$E = \frac{P^2}{2m} = \frac{I}{2m} (P_x^2 + P^2y + P^2z)$$

$$\therefore Zc = \frac{I}{h^3} \int dr^3 \int d^3p \; EXP - \left(\frac{P^2}{2mkT} \right)$$

ولكن الحجم V لنظام N جسيمة = $d^3\underline{r} = \iiint dxdydz$

كذلك

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3P \ EXP - \left(\frac{p^2}{2kmT}\right) = (2\pi mkT)^{1/2}$$

$$\therefore \ Zc = V\left(\frac{2\pi kmT}{h^2}\right)^{3/2}$$

وهي دالة الحجز التقليدية للغاز المثالي الذي حجمه V ودرجة حرارته T
إن قيمة Zc لأخفق الغازات (مثل H_2) بدرجة حرارة الغرفة وحجم سم٣ واحد تقارب ١٠ ^٢٧^ وهي تزداد مع كتلة الغاز ودرجة حرارته ، لذلك فان قيمته تزيد على عدد لوشميدت (L) والذي يقارب ١٠^١٩^ جزيئة / سم٣ في الظروف القياسية :

$$\frac{Z_c}{L} \rangle 10^8 \therefore \frac{V}{L} > 10^8 \left(\frac{h^2}{2\prod mkT}\right)^{3/2}$$

حيث V = ١ سم ٣ ، l البعد بين جزيئات الغاز :

$$\therefore \ \left(\frac{V}{L}\right)^{1/3} = l > 10^2 \ \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2}$$

ولكن :

$$\bar{\epsilon} = \frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2} kT$$

$$\therefore \quad l > \lambda D = \frac{h}{\sqrt{\bar{P}^2}} {}^{1/2}$$

حيث λ_D هو طول موجة (دي برولي) .

وخلاصة القول ؛ يمكننا استخدام القوانين التقليدية ومنها Zc لحساب الخواص الثرموداينميكية بشرط ان يكون معدل المسافة البينية للجزيئات اكبر من طول موجات (دي برولي) المصاحبة لحركة الجسيمة .

وهذا يتم للغاز المخلخل وفي درجات حرارية عالية . اما الغاز الكثيف البارد فان جزيئاته تتقارب وتزداد قوى التفاعل بينها Interaction forces وبذلك تتدخل قوى التكميم والتي لا يمكن تجاهلها . لذلك نجحت قوانين الميكانيك التقليدي على حركة الجسيمات المتباعدة ، مثل حركة المنظومة الشمسية ، ولكنها فشلت في دراسة الانظمة الذرية المكونة للمادة بحالة السيولة او الصلابة حيث $l \approx \lambda_D$.

تمارين الفصل السادس .

١ - ما فرق بين الفرميونز والبوزونز ؟ هات أمثلة لكل منهما .

٢ - متى يصح احصاء .F.D., B.E على الغاز المثالي ؟

٣ - احسب عدد الالكترونات في حزمة التوصيل لكل من الليثيوم والنحاس ، مستعيناً بقيمة طاقة فيرمي ϵ_F لهذه المعادن في الجدول (٦ - ١) وقارنها بعدد الكترونات التكافوء لوحدة الحجوم لهذين الفلزين .

الجواب : ٤,٥٦ × ١٠^٢٨/م^٣ ، ٨,٥ × ١٠^٢٨/م^٣

٤ - عين طاقة فيرمي للصوديوم اذا علم ان كثافته ٩٨٠ كغم/م^٣ وان كل ذرة منه تعطي الكتروناً واحداً الى حزمة التوصيل .

الجواب : ٣,١٥١ (ا . ف .)

٥ - اذا علم أن ϵ_g للجرمانيوم تقارب ٠,٧٥ إ.ف . ، ففي أية موجة يبدأ الجرمانيوم بامتصاص الضوء .

الجواب : ١,٦٥ مايكرون .

٦ - برهن ان طول موجة دي برولي (λ_{DL}) لجسيمة كتلتها m تسير بسرعة Cm (السرعة الأكثر احتمالاً) في توزيع ماكسويل بدرجة T تساوي :

$$\lambda = \frac{h}{(2\,m\,kT)^{1/2}}$$

واحسب طولها للنيوترون بدرجة ٢٠ س° .

الجواب : ١,٨١ انكستروم .

٧ - جد متوسط سرعة الالكترون بدرجة الصفر المطلق في معدن يحتوي على ١٠^٢٢ الكترون حر/سم^٣.

٨ - في تفاعل نووي (لحظات نشوء الكون) استخدمت ١٠٪ من الطاقة الحرارية لانتاج الكترون وبوزيترون ، فما هي درجة حرارة التفاعل ؟

الجواب : ١,٣ × ١٠^١١ ك

٩ ـ إن كثافة الطاقة لضوء النجم تقارب (1) إ.ف / سم٣ فما درجة حرارته على فرض أنه جسم أسود ؟

١٠ ـ اذا علم أن حجم التجويف الذي يحتوي اشعاع الجسم الأسود بدرجة ٢٠٠٠ ك ، قد تمدد من ١٠ الى ١٠٠٠ سم٣ مع ثبوت (T) فاحسب :

أ) الطاقة الحرارية المنتقلة .

ب) تغير طاقة الاشعاع .

جـ) الشغل المصروف .

د) درجة حرارة الاشعاع لو حصل التمدد اديباتيكياً .

الجواب : ١٦٠ إرك ، ١٢٠ إرك ، ٤٠ إرك ، ٤٣١ ك .

١١ ـ إن طاقة طيف الشمس تصل ذروتها عند الموجة (٤٨٤٠) انكستروم . فلو فرضنا الشمس جسم اسود فما مقدار :

أ) درجة حرارة سطحها ؟

ب) كثافة الطاقة الاشعاعية ؟

جـ) ضغط الاشعاع ؟

الجواب : ٦٠٠٠ ك ، ٩,٨٤ ارك / سم٣ ، ٣,٢٨ داين / سم٢.

١٢ ـ سبعة جسيمات متميزة ، متوزعة على مستويي طاقة ، المستوى الأعلى غير متحلل وطاقته ١٠-٣ إ . ف. مقارنة بالمستوى الأسفل المزدوج التحلل. احسب : الطاقة الداخلية والانتروبي للنظام ، اذا كان له استعداد لاشغال جسيمتين في المستوى الأعلى .

الجواب : ٤ × ١٠-٣ إ.ف ، ٦,٥١ من قيمة k .

١١ ـ برهن ان الاحتمالية الثرموداينميكية لاحصاء .B.E ولاحصاء .F.D تصبح بالصيغة التقليدية (W_c) .

على فرض أن : $g_i \gg N_i$

$$W_c = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i\,!}$$

١٤ ـ برهن ان الاحتمالية الثرموداينميكية (W) للاحصاءات الثلاثة يمكن تمثيلها بالصيغة :

$$W = \prod_i g_i(g_i - a)(g_i - 2a)(g_i - 3a)\ldots[g_i-(N_i - 1)a]\ N_i$$

حيث $a = \pm 1,0$ تبعاً لنوع الاحصاء .

١٥ - برهن ان متوسط عدد الجسيمات $\bar{N}_i$ في المستوى (i) لنظام يتكون من (N) جسيمة تخضع لاحصاء .M.B يساوي :

$$\bar{N}_i = -NkT\ \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_i}\right)_T$$

١٦ - برهن :

$$W_i = \frac{g_i(g_i + N_i - 1)\,!}{g_i\,!\,N_i\,!} = \frac{(g_i + N_i - 1)\,!}{(g_i - 1)\quad N_i\,!}$$

١٧ - برهن عدد الفرميونات المحصورة بين فاصلة السرعة c+dc,c بدرجة (T) هي

$$d\,N(c) = \frac{8\pi V\, m^3}{h^3}\ .\ \frac{c^2\, dc}{Exp\left(\frac{mc^2}{2} - \epsilon_F\right)/kT + 1}$$

m كتلة الفرميون V حجم الوعاء .

١٨ - بين أن عدد الفرميونات بمركبات السرعة السينية (x) المحصورة بين (u + du), (u) هي :

$$dN(u) = \frac{4\pi V m^2}{h^3 kT}\left[\,L_n\, E_{xp}(\epsilon_F - mu^2/2)/kT + 1\right] du$$

(تنويه للحل)

$$\left(\int_0^\infty (a\,e^{x}\ 1)^{-1}\,dx = \ln\left(1 + \frac{1}{a}\right)\right)$$

١٩ - جد النسبة بين احتمالية الانبعاث الآني والمحتث بدرجة ٣٠٠ ك .

أ) لمنطقة الأمواج المجهرية $(f = 10^{13}\ HZ)$

ب) المنطقة المنظورة $(f = 10^{15}\ HZ)$

٢٠ - برهن ان الحرارة النوعية تحت حجم ثابت لغاز .F.-D المثالي يعبر عنها بالعلاقة :

$$C_v = \frac{\pi^2}{2} R^2 \left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right) \left[1 - \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 + \ldots\right]$$

وعينّ من هذه العلاقة ، الحرارة النوعية المسببة عن الالكترونات (C_e) الحرة في المعدن . وبينّ أنها قليلة مقارنة بالحرارة النوعية الاهتزازية لذرات البلـورة في درجات الحرارة المرتفعة .

٢١ ـ برهن ان الكثافة العددية للفوتونات (n) في الجسم الأسود تساوي :

$$n = 8\pi\left(\frac{kT}{h.c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2dx}{e^x - 1}$$

حيث التكامل = ٢,٤٠٤

٢٢ ـ برهن ان الاحصاء التقليدي يعطي قيمة الجهـد الكيميائـي (μ) من العلاقة :

$$\mu = -kT(L_nZ - L_nN)$$

(تنويه : دالة التوزيع التقليدي تشتق من دالة F - D مع الوحدة في المقام) .

٢٣ ـ اذا كان الجهد الكيميائي (μ) يعبّر عنه بمعادلة سمرفيلد التقريبية :

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 + \ldots\right]$$

فما درجة الحرارة التي يقوم بها الحد الثاني في المعادلة بالتأثير بمقدار ١٪ من قيمة ϵ_F . واحسب T للنحاس : $(\epsilon_F = 7.04 e.v.)$

الجواب : $T = \frac{\sqrt{3} \cdot \epsilon_F}{5\pi k}$ ٩٠٠٠ ك للنحاس .

من هذا المثال نلاحظ اننا نتمكن من اعتبار $\mu = \epsilon_F$ حتى في درجات الحرارة الاعتيادية .

٢٤ ـ اذا كانت الحرارة النوعية المولية لغاز من الالكترونات الحرة في المعدن تساوي :

$$C_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right) R$$

فما قيمتها للفضة بدرجة ٣٠٠ ك .

الجواب : $C_v = 0.0225\ R$

٢٥ ـ احسب W للاحصاءات الثلاثة لمستوى طاقة يحتوي على ٣ جسيمات فيه ٤ حالات تحلل ثم رتب جدولاً لكل حالة يوضِّح التوزيع :



الملحق (أ)

(١) ملاحظات عن التجميع (Summations)

في الاحصاء الفيزيائي كثيراً ما نرغب في إيجاد مجموع متوالية :

$$\sum_{i=1}^{N} X_i = X_1 + X_2 + \ldots\ldots\ldots X_N$$

حيث : $i = 1, 2, \ldots, N$

فنلاحظ ان الدليل المميز (i) للمتغير X_i هو دليل اختياري ومن الممكن استبداله بدليل آخر (j) . وان استخدام رمز التجميع (Σ) يسهّل الأمور كثيراً ، فمثلاً :

$$\sum_{i=1}^{i=m} X_i \sum_{j=1}^{j=n} y_j = (X_1 + X_2 \ldots\ldots X_m)(y_1 + y_2 + \ldots y_n)$$

$$\sum_{1}^{i=m} x_i \sum_{1}^{j=n} y_j = \sum_{i=1}^{m} \sum_{J=1}^{n} x_i y_j$$

(٢) مجموع المتوالية الهندسية كثيرة الحدود :

لايجاد مجموع المتوالية الهندسية S_n حيث :

$$Sn = a + ax + ax^2 + \ldots\ldots a\,x^n$$

نضرب طرفي المعادلة في (x) ، حيث x قد يكون حقيقياً أو معقداً

$$\therefore\ x\ S_n = S_n + a\,X^{n+1} - a\,X^{n+1} - 1$$

ومن هاتين المعادلتين (بالطرح) نجد :

$$Sn = a(X^{n+1} - 1) / (x - 1)$$

فاذا كانت المتوالية غير منتهية $(n \to \infty)$ $(|X| < 1)$ فان :

$$S_\infty = \frac{a}{1-x}$$

(٣) تكاملات هامة :

يقال ان الدالة $g(x)$ زوجية (Even) عندما يكون : $g(x) = g(-x)$

والدالة فردية عندما تكون $f(x) = f(-x)$

لذلك فان :

(الدالة الزوجية) :

$$\int_{-a}^{a} g(x)\,dx = 2\int_{0}^{a} g(x)\,dx$$

(الدالة الفردية)

$$\int_{-a}^{a} f(x)\,dx = 0$$

(٤) تكاملات كاوس : (Gaussian Integrals)

لو اخذنا التكامل :

$$I_0(a) = \int_0^\infty e^{-a x^2}\,dx = \int_0^\infty e^{-a y^2}\,dy$$

فان :

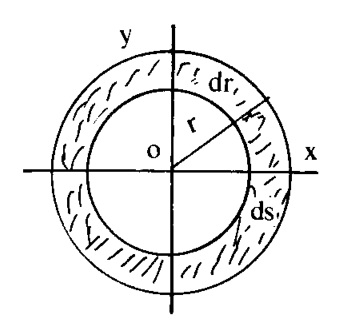
$$I_0^2(a) = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-a(x^2+y^2)}\,dx\,.dy$$

ضع :

$$ds = dx\,dy \quad ، \quad r^2 = x^2 + y^2$$

$$\therefore\ I_0^2(\alpha) = \int_0^\infty e^{-ar^2}\,ds$$

ويمكن تمثيل هذه المقادير على شكل قرص دائري (المخطط). وبما ان التكامل في المعادلة الأخيرة يتم على الربع الموجب من المستوى(Xy) .



$$\therefore I_0^{\,2}(a) = \tfrac{1}{4}\int e^{-ar^2}\,.ds$$

$$= \tfrac{1}{4}\,.\,2\pi\int_0^{\infty} r e^{-ar^2}\,dr$$

لأن $S = \pi r^2$

$ds = 2\pi\, r\,d r$

ضع : $Z = ar^2$

$$I_2^{\,2}(a) = \frac{\pi}{4a}\int_0^{\infty} e^{-Z}\,.dZ = \frac{\pi}{4a}$$

$$I_0(a) = \tfrac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \qquad \ldots\ldots (أ)$$

كذلك (للدالة الزوجية)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\,.ds = 2I_0(a) = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \qquad (أ)$$

وكذلك $I_1(a)$. حيث :

$$I_1(a) = \int_0^{\infty} X.e^{-ax^2}\,.dx = \tfrac{1}{2}\int_0^{\infty} e^{-ax^2}\,dx^2$$

ضع : $Z = ax^2$

$$\therefore\ I_1(a) = \frac{1}{2a}\int_0^{\infty} e^{-Z}\,d Z\,\frac{1}{2a} \qquad \ldots\ldots (ب)$$

وعموماً فان : $I_n(a) = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2}\,dx$

تأخذ القيم التالية تبعاً لقيمة (n) .

Im(a)	$\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2a}$	$\frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2a^2}$	$\frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{15}{16}\left(\frac{\pi}{a^7}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{a^4}$
	0	1	2	3	4	5	6	7

وتسمى هذه متكاملات كاوس

(٥) دالة كاما ($\Gamma(n)$) : (Gamma Function)

تعرف دالة كاما بالمتكامل (أ)

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty x^{n-1} \cdot e^{-x} dx$$

لذلك فان : (ب)

$$\Gamma(n) = (n-1) \int_0^\infty X^{n-2} \cdot e^{-x} \cdot dx = (n-1)\,\Gamma(n+1)$$

$$\Gamma(1) = \int_0^\infty e^{-x} dx = 1$$

$$\Gamma(2) = \Gamma(1) = 1 = 0! = 1!$$

$$\Gamma(3) = 2\,\Gamma(2) = 2 \times 1 = 2!$$

$$\Gamma(4) = 3\,\Gamma(3) = 3 \times 2\,\Gamma(2) = 3!$$

(جـ) ....

$$\therefore \Gamma(n+1) = n!$$

وعليه فان $n = 0$ يعطي

$$\Gamma(1) = 0! = 1$$

وهو اثبات $0! = 1$

كذلك لو وضعنا $n = \frac{1}{2}$ فان :

$$\Gamma(\tfrac{1}{2}) = \int_0^\infty X^{-\frac{1}{2}} e^{-x} dx = 2\int_0^\infty e^{-x} dx^{\frac{1}{2}}$$

ضع $Z^2 = X$

$$\therefore \Gamma(\tfrac{1}{2}) = 2\int_0^\infty e^{-z^2} dz = 2 I_0(1) = (\pi)^{1/2}$$

وباستخدام العلاقة (ب) نحصل :

$$\Gamma(\frac{3}{2}) = \tfrac{1}{2}\,\Gamma(\tfrac{1}{2}) = \tfrac{1}{2}(\pi)^{\frac{1}{2}}, \quad \Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3}{2}\,\Gamma(\frac{3}{2}) = \tfrac{3}{4}(\pi)^{\frac{1}{2}}$$

...... الخ .

(٦) معادلة ستيرلينج (Stirling Formula)

عندما يكون المتغير (X) كبيراً جداً وعدداً صحيحاً فان :

$$\text{Ln}(X)! = \text{Ln}\,x_1 + \text{Ln}\,x_2 + \text{Ln}x_3 + \ldots\ldots\ldots\ldots \text{Ln}\,x_n$$

$$\therefore \ln x! = \sum_{x=1}^{x=n} \ln x_i \approx \int_1^x \ln x \, dx$$

وباستخدام طريقة التكامل بالاجزاء (Intergration by parts) وعندما يكون $x >> 1$ نحصل :

$$\ln x = \int_1^x \ln x \, dx = x \ln x - X + 1 \approx X\ln x - X \qquad \text{(أ)}$$

ولقد سبق وبرهنّا ان دالة كاما $\Gamma(x+1)$ تساوي $X!$

$$\therefore X! = \Gamma(1+x) = X^x e^{-X} (2\pi x)^{1/2} \qquad \ldots \text{(ب)}$$

$$\therefore \ln X! = \tfrac{1}{2} \ln 2\pi + \tfrac{1}{2} \ln x + X\ln x - X \qquad \ldots \text{(جـ)}$$

كذلك عندما تكون n كبيرة فإن :

$$\frac{d\,\text{Ln}\,n!}{dn} \approx \text{Ln}\,n \quad \text{(د)}$$

(٧) جدول دالة الخطأ (Error Function)

لقد سبق وتطرقنا الى هذه الدالة في الفصل الثاني وهي تعرف بالعلاقة :

$$\text{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^X e^{-x^2} dx$$

وسوف ندون جدولاً لهذه الدالة للحد الذي تثبت فيه الى قيمة ٠,٥ .

X	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2	1.4
erf(x)	0	0.1113	0.2142	0.3019	0.3711	0.4214	0.4552	0.4762

X	1.6	1.8	2	2.2	2.4	2.6	2.8
erf(x)	0.4882	0.4946	0.4946	0.4977	0.4991	0.4996	0.500

(٨) بعض الثوابت المهمة :

النيوتن (nt) / م^{٢} = ١٠ داين/ سم^{٢}.

البار (BAR) = ١٠^{٦} داين/ سم^{٢} = ١٠٠٠ ملي بار (mb) .

الجو القياسي = ١,٠١٣٢٥ × ١٠^{٥} نيوتن/ م^{٢}، اللتر ـ جو = ١٠١,٣ جول.

السعرة = ٤,١٨٦ جول = ٢,٦١٣ × ١٠^{١٩} ا.ف. (الكترون ـ فولط).

كتلة السكون للالكترون (m_e) = ٩,١٠٩ × ١٠$^{-٣١}$ كغم .

كتلة السكون للبروتون = ١,٦٧٣ × ١٠$^{-٢٧}$ كغم .

ثابت الغاز (R) ٨,٣١٤٣ = جول / غم مول ك ،

شحنة الالكترون (e) = ١,٦٠٢ × ١٠$^{-١٩}$ كولمب .

ثابت بلانك (h) = ٦,٦٢٦ × ١٠$^{-٣٤}$ جول. ثانية

ثابت بولتزمان (k) = ١,٣٨١ × ١٠$^{-٢٣}$ جول/ ك

ثابت الجاذبية (G) = ٦,٦٧ × ١٠$^{-١١}$ نيوتن م^{٢}/ كغم^{٢} .

ثابت ستيفان ـ بولتزمان (σ) = ٥,٦٧ × ١٠$^{-٥}$ ارك / ثا. سم^{٢} ك^{٤}

مكنتون بور ($\mu\beta$) = ٩,٢٧٣٢ × ١٠$^{-٢٤}$ جول/ تسلا (Bohr Magneton)

$e = 2.7183$ $\log e = 0.4343$ $\ln 10 = 2.3026$

(٩) بعض المراجع :

1) Thermodynamics And Statitical Physics D.C.Kelly 1973 Academic Press.

2) Heat And Thermodyanamics M.W.Zemansky 1968 McGraw - Hill.

3) Thermodynamics, Kinetic Theory And Statistical Thermodynamics F.W.Sears and G.L. Salinger 1975 Addison-Wesley.

4) Fundamental University Physics III M. Alonso and E.J.Finn 1968 Addison-Wesley.

5) Thermophysics A.L.King 1962 W.H.Freeman and Co.

6) Problems in Thermodynamics And Statistical physics Ed. P.T.Landsberg 1971 Pion L.T.D. London.

7) Statistical physics F. Reif Berkeley physics Course - Vol. 5 Mc G. Aw Hill Book Co. 1967

8) Elements of Statistical thermo dynamics L. K. Nash 2nd Ed. Addison - Wesley Co.

(١٠) قائمة بالمصطلحات المعربة :

مجرد، بحث ، خلاصة	Abstract
نشط	Active
تنشيط	Activation
مجموعة	Assembly
كاظم ، معزول ، اديباتي	Adiabatic
المعدل	Average
الجو	Atmoshpere
حاجز ، عائق	Barrier
البوزونات (جسيمات بوز ـ اينشتاين)	Bosons
ذو الحدين	Binomial
اشعاع الجسم الأسود	Black body radiation
المقطع	Cross section
التصادم	Collision
الزمهريريات	Cryo genics
محافظ	Conservative
قانوني	Canonical
التجمع الكبير	Canonical ensemble
مساهمة	Contribution
ضوابط	Constraints
العكس ، النقيض	Contrary
الجهد الكيميائي	Chemical potential
توزيع	Distribution
يتحلل	Degenerate
التحلل	Degeneracy

Distinguishable	متميز
Diffusion	الانتشار
Deviation	الانحراف
Discrete	مقنن
Diatomic	ثنائي الذرة
Equilibrium	الاتزان
Equipartition	تساوي التوزيع
Emission	انبعاث
Emperical	افتراضي
Excite	يثير ، يهيّج
Element	عنصر
Elementary	أولي
Effusion	الفوحان
Energy	طاقة
Exclude	يستثني
Factorial	المضروب
Fermions	فرميونات (جسيات فيرمي ـ دايراك)
Function	دالة
Fluctuation	التراوح
Free path	المسار الحر
Grand	الأعظم
Grey body	الجسم الرمادي
Gravitation	الجاذبية الكتلية
Graviton	كرافيتون (كم الجاذبية)
Ground state	حالة القرار
Harmonic	توافقي

Harmonic osiliator	متذبذب توافقي
Hole	ثقب موجب
Induced	محتث
Ideal	مثالي
Induced emission	انبعاث محتث
Instantaneous	آني
Indistinguishable	غير متميز
Interval	فاصلة
Internal	داخلي
Intrinsic	ذاتي
Isolate	يعزل
Isothermal	متساوي في درجة الحرارة
Isotropic	متجانس الخواص
Lattice	مشبك ، هيكل
Mean	متوسط
Momentum space	فضاء الزخم
Macrostate	الحالة المنظورة
Microstate	الحالة المجهرية
Mean free path	متوسط المسار الحر
Monatomic	آحادي الذرة
Metastable	شبه مستقر
Most probable	الأكثر احتمالاً
Occupation number	عدد الأشغال
Probability	الاحتمالية
Particle	جسيمة
Partial	جزئي
Partition function	دالة الحجز

Photon	الضويئة ، الفوتون
Phonon	الصويتة ، الفونون
Polynomial	كثير الحدود
Polyatomic	كثير الذرات
Potential	كامن ـ جهد
Potential barrier	حاجز جهدي
Phase	طور
Phase space	فضاء الطور
Quantum	كم
Quanta	اكمام
Quantization	تكميم
Quasi-static	شبه ساكن
Random	عشوائي
Root mean Square (RMS)	جذر معدل المربع
Resonator	رنان
Rotation	دوران
Statistics	الاحصاء
Statistical mechanics	الميكانيك الاحصائي
Stimulated	محفز
Standard	معياري
Standard deviation	الانحراف المعياري
Summation	التجميع
Translation	انتقال
Transition	نقلة طاقة
Transport	النقل
Thermodynamics	حركيات الحرارة ، الثرموداينميكس
Thermodynamic probability	الاحتمالية الثرموداينميكية

Term	حد ، شرط
Uncertaintity principle	مبدأ الشك
Ultra sonics	ما وراء السمعيات
Ultra violet	ما وراء البنفسجية
Velocity space	فضاء السرعة
Vector	متجه
Wave number	العدد الموجي
Zero point	نقطة الصفر
Zero point energy	طاقة الصفر المطلق

الفهرس

الفصل الاول :

النظرية الحركية للغازات

الفصل الثاني : ظواهر النقل من الغازات

الفصل الثالث : رياضيات الميكانيك الاحصائي

الفصل الرابع : الاحصاء الميكانيكي التقليدي

الفصل الخامس : نظريات الحرارة النوعية

الفصل السادس احصاء التكميم الحديث

محمد ابو يوسف اللويشي

Printed in France by SIMA - Telex 202 647